

SÉRIE A, N° 920

N° D'ORDRE : 1741

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. O. LIÉVIN

Maitre de Conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille

1^{re} THÈSE. — LES SOLUTIONS ALCALINES D'IODE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7¹⁸ Mai 1923, devant la Commission d'Examen

MM. H. LE CHATELIER
C. FABRY
PÉCHARD

Président:

Examineurs

ROUBAIX

A. DELPLANQUE, IMPRIMEUR

81, Rue Jules-Guesde

1923

SÉRIE A, n° 920

N° D'ORDRE : 1741

THESES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. O. LIÉVIN

Maitre de Conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille

1^{re} THÈSE. — LES SOLUTIONS ALCALINES D'IODE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4th Mai 1923, devant la Commission d'Examen

MM. H. LE CHATELIER
C. FABRY
PÉCHARD

Président.

Examineurs

ROUBAIX

A. DELPLANQUE, IMPRIMEUR

81, Rue Jules-Guesde

1923



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.

	EMILE PICARD.	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.	Minéralogie.
	ANDOYER.	Astronomie.
	PAINLEVÉ.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	HAUG.	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND.	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Emile BOREL.	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	ABRAHAM.	Physique.
	CARTAN.	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.	Géométrie supérieure.
	LAPIQUE.	Physiologie.
<i>Professeurs</i>	GENTIL.	Géographie physique.
	VESSIOT.	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON.	Physique générale.
	DRACH.	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.	Physique.
	Charles PÉREZ.	Zoologie.
	Léon BERTRAND.	Géologie appliquée et géologie régionale.
	DANGEARD	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.	Théories chimiques.
	LEDUC.	Physique théorique et physique céleste.
	MONTEL.	Mathématiques générales.
	MAURAIN.	Physique du globe.
	WINTREBERT	Anatomie et Physiologie comparées.
	N...	Botanique.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.	Physique théorique et physique céleste.
	RABAUD	Biologie expérimentale.
	PORTIER	Physiologie.
	BLAISE	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD	Chimie minérale.
	GUILLET	Physique.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



PREMIÈRE THÈSE

LES SOLUTIONS ALCALINES D'IODE

INTRODUCTION

On a discuté longtemps sur les sels oxygénés que forment le chlore, le brome et l'iode avec les divers métaux ; chlorates, perchlorates, bromates, iodates et periodates ont été isolés et décrits, mais on n'a pu étudier jusqu'ici d'une manière aussi satisfaisante les sels moins riches en oxygène : hypochlorites et chlorites, hypobromites et bromites, hypoïodites et iodites. Des tentatives nombreuses faites pour isoler ces corps, aucune n'a réussi ; plus d'une fois, des auteurs ont annoncé à la légère un succès auquel la science ne put pas souscrire dans la suite.

Aucun chimiste pourtant ne se prive d'utiliser ces corps : la fabrication des chlorures décolorants constitue une industrie importante, le dosage de l'urée par l'hypobromite de soude est universellement appliqué, les chimistes attelés à la tâche d'allonger la série connue des corps organiques apprécient l'hypoïodite de soude, car c'est un oxydant doux, facile à manier et à titrer.

Ne pouvant isoler les sels oxyhalogénés pauvres en oxygène, on a néanmoins étudié beaucoup les propriétés des liqueurs qui vraisemblablement les renferment. Citons, parmi les travaux les plus anciens, ceux de Gay-Lussac et de Balard.

Depuis trente ans, on a mis souvent au service de ces études les ressources de la chimie physique : la cinétique chimique, ou étude des vitesses de réaction, a trouvé un vaste champ d'application dans les systèmes, toujours en évolution, que forment les alcalis avec les divers halogènes. Bray, Schwicker, Noyes, Péchard, Foerster et Gyr, Forster, Skrabal ont successivement abordé ces questions.

Plus récemment, Clarens a apporté de grandes précisions sur l'existence et la composition des chlorites et des bromites, et Bougault a posé à nouveau la question des solutions alcalines d'iode.

La lecture de ces travaux nous a incité à reprendre une étude détaillée des solutions alcalines d'iode et de quelques-unes de leurs applications. Nous examinerons successivement le cas de la soude, du carbonate et du phosphate de soude. Dans tous les cas, il se forme de l'iodate en même temps que de l'iodure, aux dépens de l'alcali et de l'iode ; mais la vitesse de la réaction est très diverse et, dans chaque cas, elle est tributaire de la température, de la concentration et de la présence de certains catalyseurs ; les iodures notamment exercent une grande influence. A la lumière des faits mis en évidence dans cette première partie, nous expliquerons mieux quelques réactions et dosages :

- 1° Un caractère spécifique du magnésium ;
- 2° Une méthode de dosage des sucres aldéhydiques ;
- 3° Un dosage de l'acide urique ;
- 4° L'oxydation des sels de cobalt.

Cette dernière question nous servira de point de départ à l'étude de l'oxydation spontanée des complexes cobalto-organiques, qui, il est à peine besoin de le dire, présente un intérêt considérable comme tous les phénomènes d'autoxydation. Nous verrons se former et se détruire des corps organiques, très pauvres en matière minérale, analogues peut-être à ceux qui existent dans le sang (hémoglobine) ou dans la chlorophylle des végétaux :

celle-ci contient, on le sait, des traces de magnésium et sans doute d'autres métaux.

Sénéchal (1), un bon travailleur dont la guerre a privé la science française, avait commencé l'étude de cette dernière question en collaboration avec M. Colin.

Quasi cursores vitæ sic lampada tradunt.

Je serais heureux d'avoir pu transmettre quelques parcelles de la lumière que le regretté Sénéchal laissait espérer à ses amis.

Ces travaux commencés à l'Institut Catholique de Paris, sous la direction de M. l'abbé Colin, ont été achevés à la Faculté libre de Lille. Je dois une reconnaissance très grande aux maîtres de ces deux Instituts qui m'ont toujours guidé et encouragé.

Je remercie aussi spécialement M. le Professeur Le Chatelier, qui m'a fait l'honneur de présider cette thèse et qui ne m'a pas ménagé ses précieux conseils.

(1) A. SÉNÉCHAL, tué à la bataille de la Marne (1914).

PREMIÈRE PARTIE

Constitution des solutions alcalines d'iode

CHAPITRE PREMIER

Historique. — Méthodes de dosage.

Balard (1) et Gay-Lussac (2) se sont occupés de la fabrication des *chlorures décolorants*, et ont établi des règles pratiques importantes : pour obtenir une solution d'hypochlorite riche et stable, il faut opérer à température assez basse et éviter un excès de chlore.

Si la température s'élève et si la dose de chlore est trop forte, l'hypochlorite se transforme en chlorate ; il y a en même temps un faible dégagement d'oxygène, surtout en présence de sels de Mn. ou de Cu.

D'après Lunge (3), un excès de chlore active la formation du chlorate, mais la réaction peut se faire intégralement *sans qu'il y ait perte d'oxygène* ; elle se représente par l'équation : $3\text{ClOK} = \text{ClO}^3\text{K} + 2\text{K Cl}$.

En 1845, Gay-Lussac et Williamson (4) indiquent l'influence d'un nouveau facteur — le chlorure — qui contrarie la stabilité de l'hypochlorite et accélère sa transformation en chlorate.

(1) BALARD (1834). *Ann. ch. et Ph.* t. 57, p. 225.

(2) GAY-LUSSAC (1842). *C. R.*, t. 14, p. 297.

(3) LUNGE (1878). *Soda-Industrie II*, p. 890.

(4) WILLIAMSON (1845), *Liebigs' Annalen*, t. 54 p. 141 (1845).

Foerster (1) et ses élèves Jorre, Müller, ont, de 1899 à 1905, étudié quantitativement la formation de chlorate, sans arriver à des résultats bien satisfaisants. Leurs recherches ont confirmé les vues des auteurs précédents, mais ils ne sont pas parvenus à élucider, comme on le désirerait, le mécanisme des transformations qui s'opèrent au sein d'une solution de chlorure décolorant, quoiqu'ils aient proposé de nombreuses formules.

Comme les hypochlorites, mais avec une vitesse plus grande, les *hypobromites* se transforment ; les pharmaciens savent qu'il y a intérêt, pour les dosages d'urée, à employer des lessives de soude bromées préparées « extemporanément ». Les facteurs qui influent sur la destruction des hypobromites sont encore : la température, la richesse alcaline, la concentration en bromure.

Skrabal (2) a montré de plus (1907) que les électrolytes agissent comme catalyseurs. Il résume les résultats de ses recherches dans la formule

$$-\frac{d(\text{BrOH})}{dt} = \frac{(\text{Br}) + e(\text{E})}{(\text{OH})} K (\text{BrOH})^2$$

La vitesse de destruction de l'hypobromite serait proportionnelle au carré de sa concentration (Br OH), proportionnelle à un terme obtenu en ajoutant au nombre des ions (Br) une certaine fonction e du nombre (E) des ions de l'électrolyte, et inversement proportionnelle au nombre d'ions OH.

L'hypobromite se transforme en bromate intégralement — et alors il n'y a pas perte d'oxygène — ou bien sa destruction s'accompagne d'une perte de gaz ; ceci arrive à froid si la lessive est concentrée, et à ébullition, en présence d'oxydes de cuivre, manganèse, etc.

Dans une thèse récente, M. Clarens (3) a mis en évidence

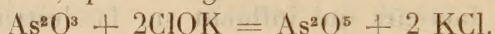
(1) F. FOERSTER. *Journ. prakt. chem.*, t. 59, p. 53 (1899) ; T. 63, p. 141 (1901).

(2) SKRABAL, *Monatshefte für Chemie*, (1907), t. 28, pp. 319-382.

(3) CLARENS. Thèse de la Faculté des Sciences de Toulouse (1913).

la présence des *chlorites* et des *bromites*, à côté des hypobromites et hypochlorites. Voici comment, d'après cet auteur, on peut évaluer dans un mélange d'hypochlorite, de chlorite et de chlorate, la valeur respective de chacun des termes.

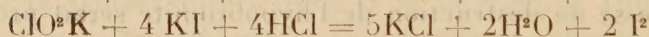
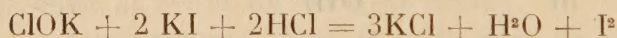
1^o On dose l'hypochlorite par une liqueur titrée arsénieuse alcaline ; on ajoute pour cela à la prise d'essai un excès de As^2O^3 , et on titre cet excès par la liqueur d'iode, après avoir saturé le milieu par un courant de CO^2 . Comme le chlorite et le chlorate n'ont aucune action sur la liqueur arsénieuse alcaline, ce dosage donne exactement la masse d'hypochlorite, qui a réagi suivant :



Au pouvoir oxydant de la solution chlorée alcaline ainsi évalué, on donne parfois le nom de *titre Penot*.

2^o Sur une seconde prise d'essai, on peut déterminer la somme (hypochlorite + chlorite) par iodométrie : il suffit d'ajouter un excès de KI, d'aciduler très faiblement par HCl et de doser l'iode libéré.

Les réactions sont les suivantes :



3^o Pour déterminer le chlore total (hypochlorite + chlorite + chlorate), on peut traiter à chaud par un excès de sel ferreux riche en acide sulfurique, et revenir en arrière par le caméléon.

Le deuxième dosage pourrait donner un résultat trop fort si la quantité d'HCl ajoutée était trop grande, car alors le chlorate lui-même risquerait d'être attaqué.

Du travail de M. Clarens, qui a utilisé ces méthodes d'investigation, il résulte que :

1^o Les hypochlorites se transforment en chlorites, avant de se transformer en chlorates.

2^o En présence d'hypochlorite, ne peut subsister qu'une quantité limitée de chlorite, qui dépend de la concentration en hypochlorite et en alcali. Cette quantité s'abaisse

rapidement quand la dose d'hypochlorite croît ou que la température s'élève.

Si l'on veut se procurer une liqueur riche en chlorite, il ne faut donc pas songer à la préparer par passage direct du chlore dans une lessive alcaline : il faut recourir à ClO^2 , gaz jaune-brun, qui donne la réaction



comme l'avait indiqué Millon (1).

M. Clarens a pu démontrer aussi l'existence du *bromite* sans toutefois pouvoir l'isoler. Voici, en résumé, son raisonnement.

L'hypobromite est détruit instantanément par l'urée et les sels ammoniacaux, contrairement à l'hypochlorite qui ne réagit que fort lentement. Or, une lessive de soude bromée, dont on a éliminé l'hypobromite par l'urée, conserve vis-à-vis de As_2O_3 un pouvoir oxydant, un « titre Penot », qu'on ne peut attribuer au bromate. La liqueur contient donc un autre terme qui, M. Clarens l'a montré, renferme du brome et de l'oxygène dans les proportions qu'exige la formule BrO^2M ; de plus, l'hypobromite ne peut se transformer *directement* en bromate, puisque la vitesse de cette transformation diminuerait dès le début, tandis que l'expérience montre que la vitesse de formation du bromate croît d'abord pour décroître ensuite. Le premier produit de la transformation de l'acide hypobromeux réagit d'ailleurs sur l'acide arsénieux comme l'acide hypobromeux lui-même.

L'existence du bromite en solution aqueuse paraît donc démontrée, et on peut doser dans une lessive bromée hypobromite, bromite et bromate. La technique serait la suivante :

1° Prendre le « titre Penot » qui correspond à la somme hypobromite et bromite.

(1) MILLON, *Ann. Ph. et Ch.*, (1843) ; (3) t. 7, p. 298.

2° Détruire l'hypobromite par l'urée, et évaluer à nouveau le « titre Penot », qui correspond alors au bromite.

3° Doser le brome total par l'acide arsénieux à chaud en milieu fortement acide et en maintenant l'ébullition pendant 30 minutes : ou, ce qui est plus simple, calciner de manière à transformer tous les sels oxygénés en bromure, que l'on évalue ensuite pondéralement à l'état de bromure d'argent.

Talon (1), qui a étudié aussi la constitution d'une lessive bromée, n'a pas pu déceler le bromite, mais il a reconnu que l'urée, les sels ammoniacaux et l'eau oxygénée décomposent l'hypobromite seul ; cet auteur a affirmé à tort que l'acide acétique libère le brome du bromate comme celui de l'hypobromite.

Résumons en un tableau l'action des divers sels oxygénés du chlore et du brome sur les principaux réactifs.

Le signe + indique une action positive.

Le signe O indique une action nulle ou très lente.

	As ³ O ³ + excès d'alcali	Urée	AmCl	CH ³ COOH	HCl	H ² O ²	KI
Cl OM	+	O	O	+	+	+	.
Cl O ² M	O	O	O	+	+	?	+
Cl O ³ M	O	O	O	O	.	O	O
Br OM	+	+	+	+	+	+	+
Br O ² M	+	O	O	+	+	?	?
Br O ³ M	O	O	O	O(2)	+	O	O

On voit ainsi très bien quels réactifs il faut utiliser pour

(1) TALON. Thèse de la Faculté de Pharmacie de Lille (1920), chez Jouve, 15, rue Racine (Paris).

(2) En présence de KI, l'acide acétique réagit un peu sur les bromates, comme le montre la mise en liberté d'une faible quantité d'iode.

doser séparément chacun des termes quand il s'agit du chlore ou du brome.

* * *

Nous aurions voulu arriver à un résultat aussi net en ce qui concerne l'iode.

Schönbein (1) avait signalé, dès 1861, que par addition d'iode à une solution alcaline, on obtient une liqueur jaune d'odeur caractéristique, se décolorant progressivement, et dans laquelle, par analogie avec l'hypochlorite, il admit l'existence d'hypoiodite.

Topf (2) a étudié le dosage de l'iode par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ en présence de diverses bases, soude, magnésie, oxyde de zinc ; carbonates de soude, d'ammonium, de lithium, de zinc, de baryum, de calcium. Son mémoire, très étendu, comporte plus de 500 expériences.

Voici l'une d'elles à titre d'exemple :

25 cc. d'iode correspondent à 24 cc. 8 d'hyposulfite.

25 cc. d'iode, traités par 25 de $\text{CO}^3\text{Na}^2 \frac{\text{N}}{5}$ et 50 cc. d'eau

n'exigent pour se décolorer que 13 cc. 2 d'hyposulfite.

Si, après ce premier virage, on acidule la liqueur, de l'iode se libère qui correspond à une nouvelle affusion de 5 cc. 75 de solution titrée. Ces 5 cc. 75 représentent, d'après Topf, l'iode passé à l'état d'iodate et remis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Mais pourquoi trouve-t-on que la somme $13,2 + 5,75 = 18,95$ est notablement inférieure à 24,8 ? C'est que l'hypo-sulfite ne réagit pas avec l'hypoiodite en donnant uniquement du tétrathionate, comme c'est le cas avec l'iode : il donne au contraire du sulfate d'après l'équation :



Topf répéta cette constatation fondamentale un grand nombre de fois avec des bases variées, à des températures

(1) SCHÖNBEIN, *Journ. f. prakt. Ch.* (1861), t. 84, p. 385.

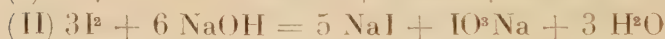
Ibid.

(1863), t. 88, p. 469 et 483.

(2) TOPF, *Zeits f. Anal. Ch.* (1887), t. 26, p. 163.

variées, avec des concentrations diverses sans en déduire plus que cette conclusion essentielle : l'iode en présence d'alcali donne naissance à une proportion plus ou moins grande d'hypoiodite et d'iodate : la quantité d'iodate croît avec le temps, la température, et dépend de la concentration d'une matière inconnue : la quantité d'hypoiodite varie, naturellement, en sens inverse de la quantité d'iodate. Ce résultat s'applique même aux bases faibles comme le carbonate d'ammoniaque : par contre, le carbonate de baryum, la magnésie, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc ne donnent pas lieu à la formation d'iodate.

Péchar d (1) a étudié spécialement l'action de l'iode sur la soude : il confirma que la dose d'iodate croît rapidement avec la température, avec le temps. On peut représenter d'après lui le phénomène par les équations :



La deuxième réaction est illimitée et totale, mais la première conduit à un équilibre et elle est réversible.

Désignons avec cet auteur par

I_1 , l'iode ayant réagi suivant (I), dont une moitié se trouve donc à l'état d'hypoiodite et l'autre moitié à l'état d'iodure.

I_2 , l'iode ayant réagi suivant (II), dont un sixième a formé de l'iodate.

I_3 , l'iode resté libre.

Pour une dose de soude supérieure à celle qui correspond à $\text{I} + 2\text{NaOH}$, I_3 décroît très vite quand la proportion de soude augmente, I_2 diminue aussi, et donc I_1 croît : l'excès de soude semble donc stabiliser l'hypoiodite.

Tel est le résultat le plus important du travail de M. Péchar d : il est à rapprocher du fait analogue établi par Gay-Lussac pour l'hypochlorite.

M. Auger (2) a examiné le cas de l'iode et du bicarbonate de soude : il ne se fait pas alors d'hypoiodite, à moins que

(1) PÉCHAR D, *C. R.* (1899), t. 12, p. 1153.

(2) AUGER, *Bull. Soc. Chim.* (1912), (4) t. 2, p. 729.

le bicarbonate ne se change en carbonate par perte de CO_2 ; en réalité la formation d'hypoiodite serait **corrélative du nombre d'ions OH.**

Néanmoins, si on décolore par l'hyposulfite une liqueur d'iode qui renferme un excès de bicarbonate, il se produit un peu de sulfate, surtout si l'on opère lentement, et la quantité d'hyposulfite nécessaire est inférieure à la quantité théorique ; tout se passe donc comme s'il y avait un peu d'hypoiodite.

M. Bougault, qui a réalisé de nombreuses synthèses organiques en utilisant le réactif *iode alcali*, en a fait une nouvelle étude : il attira l'attention sur le fait qu'aucun réactif chimique ne peut doser exactement la quantité d'iode libre, ni celle qui est combinée à l'état d'hypoiodite (1). Seule la somme de ces deux termes $\text{I}_1 + \text{I}_2$ peut être connue. Ce résultat découlait du reste des observations de M. Péchard. Il existe, en effet, un équilibre transitoire entre l'iode et l'hypoiodite : à un instant donné, l'iode non combiné est tenu en équilibre par l'hypoiodite, mais, dès l'instant suivant, l'hypoiodite se détruit, l'équilibre se trouve rompu et une nouvelle quantité d'iode doit se combiner. Il ne s'agit donc pas d'un équilibre réel, stable, mais d'un équilibre mobile : nous proposons de l'appeler *équilibre transitoire* pour éviter toute confusion. L'expression peut choquer à première vue, mais nous n'en avons pas trouvé qui puisse mieux exprimer les faits.

Duhem n'a-t-il pas avec raison désigné par transformation réversible une suite d'états d'équilibre ? et l'expression fut trouvée heureuse malgré la contradiction apparente des termes.

Tout réducteur qui agit sur l'hypoiodite provoquant aussitôt une nouvelle formation de ce corps aux dépens de l'iode libre, il n'est pas de réactif chimique qui puisse

1. BOUGAULT, *C. R.* (1917), 1, 164, p. 949.
et *J. Ph. et Ch.* (7) 1, 16, p. 33.

influencer l'hypoiodite en respectant l'iode. Il est donc impossible d'apprécier exactement les proportions respectives d'iode libre, d'hypoiodite et peut-être d'iodite présents dans une lessive iodée. Du moins peut-on facilement doser la proportion d'iodate I_2 , et c'est par là que nous avons commencé.

Pour évaluer I_2 , il faut d'abord détruire I_1 et I_3 afin d'arrêter la formation ultérieure d'iodate. Le moyen le plus simple est d'utiliser $S^2O^3Na^2$: nous ne l'avons pas employé cependant, quoique Topf et Bougault l'aient fait. On ne peut être sûr en effet que $S^2O^3Na^2$ réagisse aussi vite sur l'hypoiodite que sur l'iode ; et dans l'hypothèse contraire, on n'a aucun moyen de s'assurer qu'après la décoloration de l'iode, il ne persiste pas une quantité notable d'hypoiodite non détruit.

L'emploi de l'anhydride arsénieux se heurte, semble-t-il, à la même difficulté ; on peut cependant l'utiliser, car ce réactif, contrairement à l'hyposulfite, ne peut s'oxyder que d'une seule manière, suivant :



On introduit donc un excès de liqueur titrée arsénieuse, puis, quand l'oxydation est terminée, on sature de gaz carbonique et on titre l'excès d' As^2O^3 par une solution d'iode.

On obtient ainsi le « titre Penot » de la liqueur, qui correspond à $I_1 + I_3$, et I_2 se déduit par différence.

Mais il est possible de connaître directement I_2 grâce à l'emploi de l'eau oxygénée ; ce corps provoque fort bien la destruction de l'hypoiodite, et par voie de conséquence la disparition de l'iode libre, suivant :



On élimine l'excès de H^2O^2 par un séjour de 30 minutes dans une étuve à 98^0 , ce qui est bien suffisant vu l'alcalinité du milieu : on n'a plus alors que l'iodate en présence d'un grand excès d'iodure. On acidule la prise d'essai

par quelques gouttes d'acide fort et l'iode se libère d'après l'équation :



il ne reste qu'à doser cet halogène.

Nous avons utilisé tantôt As^2O^3 , tantôt H^2O^2 , et les chiffres sont généralement très concordants ; s'ils l'avaient été moins, nous aurions eu une raison de croire à la présence simultanée d'iodite et d'hypoiodite, mais chaque fois que nous croyions pouvoir espérer un succès, il nous échappait au cours d'expériences mieux soignées. Tout ce qu'on peut dire, c'est que si l'iodite existe à côté de l'hypoiodite, le mélange des deux corps se comporte de la même manière vis-à-vis de As^2O^3 que vis-à-vis de H^2O^2 , c'est-à-dire qu'un seul terme se détruit ou les deux se détruisent avec l'un ou l'autre des deux réactifs.

* * *

Il nous faut encore signaler des travaux, entrepris généralement hors de France, et qui avaient pour but d'étudier de façon plus intime l'évolution des solutions alcalines d'iode à la lumière des principes de la physicochimie.

Schwicker (1) fit quelques mesures cinétiques sur les systèmes à base d'iode et de potasse. Il évaluait à des temps déterminés la proportion d'hypoiodite. A cet effet, il additionnait la prise d'essai de bicarbonate de potasse ; dans ces conditions se fait la réaction :



Il reste à doser l'iode libéré, après avoir saturé de CO^2 . Soit a la concentration en hypoiodite à l'instant initial et $a-x$ la concentration à l'instant t .

$\frac{dx}{dt}$ sera la vitesse de la transformation.

(1) SCHWICKER, *Zeits. f. physik. Ch.*, (1895), t. 16, p. 303.

Si $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$, la réaction est dite monomoléculaire.

Si $\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$, la réaction est dite bimoléculaire.

Si $\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$, la réaction est dite trimoléculaire,

par rapport à l'hypoiodite. Il faut évidemment maintenir constantes, pendant l'expérience, la température et la concentration des autres facteurs qui influent sur la réaction, c'est-à-dire l'iodure et l'alcali.

La première condition seule peut-être réalisée rigoureusement ; il est fatal en effet que la concentration de l'iodure augmente tandis que celle de l'alcali diminue. Il faut donc opérer en présence d'une dose assez forte d'iodure et d'alcali pour que les variations de leurs concentrations soient insensibles.

En intégrant les trois équations indiquées plus haut, on obtient :

$$1) \text{Log. } \frac{a}{a-x} = k_1 t \text{ ou } a = (a-x) e^{k_1 t}$$

$$\text{d'où } x = \frac{a(e^{k_1 t} - 1)}{e^{k_1 t}}$$

$$2) -\frac{1}{a} + \frac{1}{a-x} = k_2 t \text{ ou } \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t.$$

$$3) \frac{1}{2} \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = k_3 t \text{ ou } \frac{1}{2} \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2} = k_3 t.$$

Pour voir si une réaction est du premier, deuxième ou troisième ordre, il faut mesurer x à des instants successifs et observer si l'on obtient une valeur constante pour k_1 , k_2 ou k_3 .

En outre, si une réaction est du premier ordre, la durée τ_1 de la demi-réaction, c'est-à-dire le temps au bout duquel $x = \frac{a}{2}$, vérifie la relation $\frac{1}{k_1} \text{Log } 2 = \tau_1$: on voit que τ_1 est indépendant de a .

Pour une réaction du deuxième ordre, au contraire,

$$\tau_2 = \frac{1}{a k_2}.$$

Pour une réaction du troisième ordre $\tau_3 = \frac{1}{a^2 k_3}$

En d'autres termes τ_2 varie en raison inverse de a et τ_3 en raison inverse de a^2 .

Schwicker établit que, pour la potasse, la réaction est du second ordre si l'alcali est en excès, et du troisième ordre s'il y a un excès d'iode. L'auteur ne semble pas s'être préoccupé de l'influence possible de l'iodure.

Noyes (1) a critiqué les calculs de Schwicker et a montré que des mêmes chiffres on pouvait conclure à une réaction du premier ordre.

En 1903, l'Anglais Forster (2), en maintenant constante la concentration des ions I et des ions OH, vérifia que la réaction est bimoléculaire et que la vitesse est proportionnelle au quotient $\frac{(I)}{(OH)}$.

Brünner (3), en 1906, aboutit aussi à une réaction du deuxième ordre, par une méthode originale. En outre, cet auteur admit la formation transitoire d'iodite, selon :



Skrabal (4) entreprit, de 1907 à 1911, un long travail sur

1) NOYES, *Zeits. f. physik. Ch.* (1895), t. 18, p. 118.

2) FORSTER, *Journ. of. phys. Chem.* (1903), t. 7, p. 650.

3) BRÜNNER, *Zeits. f. phys. Ch.* 1906, t. 56, p. 321.

4) SKRABAL, *Monatshefte für Chemie* (1907), t. 28, p. 319, et (1911), t. 32, pp. 185 et 815.

la cinétique de l'iodate de soude. Voici les conclusions de son premier mémoire (1907).

En milieu alcalin, la formation de l'iodate est totale ; tout l'iode se retrouve à l'état d'iodate, après avoir passé par des combinaisons intermédiaires dont la dernière serait $I_3 ONa$.

La réaction a une vitesse $\frac{dx}{dt}$ donnée par la formule

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(I)}{(OH)} (NaOI)^2.$$

Dans un autre mémoire (1911), le savant viennois reconnaît que la formule donnée précédemment s'applique bien s'il y a peu d'alcali, mais si le rapport $\frac{I}{OH}$ devient faible, il faut tenir compte de la présence des électrolytes ; et il indique une formule analogue à celle qu'il avait donnée pour le brome (1).

$$\frac{d(I\text{OH})}{dt} = \frac{(I) + e(E)}{OH} K (I\text{OH})^2.$$

Malheureusement e n'est pas une constante mais une fonction de (I) et (OH) , fonction qui croît quand le rapport $\frac{I}{OH}$ décroît. Du reste, si les électrolytes activent la transformation de l'iode en iodate, leur action serait, à concentration égale, cent fois moindre que celle des iodures.

Skrabal a étudié dans un dernier travail l'action de l'iode sur les alcalis faibles, dans le cas où le nombre des ions (I) est supérieur à celui des ions (OH) , et il a observé que dans ce cas la formation de l'iodate est favorisée par l'addition d'alcali, et contrariée par l'addition d'iodure ; l'ordre de la réaction est tantôt 2 et tantôt 3. Ici l'iodate

(1). Cf. *supra* p. 5.

ne se formerait plus à partir de l'hypoiodite, mais à partir de l'iode libre ou du moins des ions I².

L'auteur admet qu'il se passe deux réactions simultanément, l'une du troisième ordre et l'autre du deuxième : celle qui l'emporte est celle qui a la plus petite constante de vitesse, quand la transformation globale peut se faire rapidement. Si les conditions sont telles que la réaction totale soit lente, le mécanisme qui l'emporte est celui qui possède la constante de vitesse la plus forte. L'auteur en déduit cette loi que les *réactions chimiques peuvent être, dans certains cas, soumises à une régularisation automatique* « *reguliergesetz* », comparable au régulateur des machines à vapeur. Si la réaction tend à marcher vite, une autre réaction prendrait naissance qui irait plus lentement.

Cette vue, bien que séduisante, parce qu'elle rappelle la grande loi de Lenz et le principe de Le Chatelier relatif au déplacement de l'équilibre, ne nous paraît pas suffisamment établie par les expériences de Skrabal.

Nous avons donc repris l'étude de la formation de l'iodate par action de l'iode, en solution iodurée, sur la soude, le carbonate de soude, les phosphates alcalins : dans chaque cas, nous examinerons la vitesse de la réaction, son ordre, et comment elle dépend des diverses concentrations et de la température.

REMARQUE. — Il nous arrivera souvent de devoir employer le mot *hypoiodite* pour nous exprimer plus brièvement : nous désignons par là un terme intermédiaire entre l'iode et l'iodate, sans vouloir préjuger en rien de sa constitution exacte.

CHAPITRE II

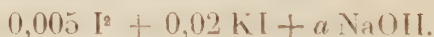
Formation de l'iodate de soude par action de l'iode sur la soude

Nous étudierons dans ce chapitre comment, *en présence d'un excès de soude*, la vitesse de formation de l'iodate dépend de la concentration alcaline et de la concentration en iodure ; puis nous examinerons quel est l'ordre de la réaction et quelle est l'influence des divers électrolytes, ainsi que de la température.

§ 1. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ALCALINE.

Tous nos essais se feront avec la liqueur décime d'iode, renfermant par litre 12 gr. 7 d'iode et 33 gr. 2 d'iodure de potassium, et dont la composition est donc en molécules par litre : $0,05 \text{ I}^2 + 0,2 \text{ KI}$.

Si à 10 cc. de cette liqueur nous ajoutons de l'eau et de la soude titrée, de manière à former un volume total de 100 cc., nous obtenons un système répondant à la formule :



Dans ce chapitre a sera supérieur ou égal à 0,02 : l'alcali sera ainsi en excès par rapport à l'iode.

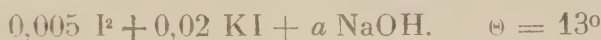
Dès qu'on a effectué le mélange, le liquide se décolore presque complètement ; il subsiste seulement une faible couleur jaune qui s'évanouit elle-même très vite, et qui est due à l'hypoiodite, car si elle provenait de l'iode libre, on devrait observer par l'empois d'amidon une coloration beaucoup plus intense que celle que l'on constate.

Ayant noté soigneusement le moment où l'on a fait le mélange, on prélève des prises d'essai de 10 cc. Dans chacune d'elles, à des instants t bien déterminés, on détruit l'hypoiodite — et peut-être l'iodite — par H_2O_2 , comme il a été dit plus haut (1) : on rend ensuite le milieu acide pour libérer l'iode de l'iodate et enfin on dose par addition de x centimètres cube d'hyposulfite centinormal : $10x$ est le pourcentage d'iode transformé en iodate.

On réserve une prise d'essai que l'on acidule sans l'avoir traitée au préalable par H_2O_2 : on libère ainsi tout l'iode mis en réaction, soit $\text{I}_1 + \text{I}_2 + \text{I}_3$, et il faut alors verser exactement 10 cc. d'hyposulfite titré : cet essai sert de témoin.

Le tableau I résume l'évolution d'une série de systèmes : nous avons noté dans la première colonne le temps en minutes, et dans les autres la valeur de x , multipliée par 10, c'est-à-dire le pourcentage d'iode transformé en iodate.

TABLEAU I (Fig. 1)



POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE

t (min.)	$a=0,02$	$a=0,03$	$a=0,04$	$a=0,05$	$a=0,10$	$a=0,20$	$a=0,40$	$a=0,60$
1	33	20	17	8,5	4	»	»	»
2	50	32	27	16,5	9	8	»	»
3	65	44	34	24	14	11	»	»
4	70	52	41	30	20	14	»	»
5	75	58	49	34	23	17	7	6
10	86	76	69	54	40	27	17	12
15	91	84	77	67	51	36	25	16
20	93	87	83	70	61	41	28	21
30	95	90	90	80	68	50	36	30
40	»	»	»	»	»	»	45	37
60	»	»	»	»	»	»	57	52
90	»	»	»	»	»	»	67,5	61
Témoin. .	100	100	100	100	100	100	100	100

(1) Cf. *supra*, ch. I, p. 12.

Chaque colonne de chiffres contient le résultat de deux expériences concordantes. Nous ne pouvons attribuer à ces nombres une rigueur absolue. Malgré toutes les précautions prises pour maintenir une température invariable, un éclaircissement constant, on constate parfois dans la mise

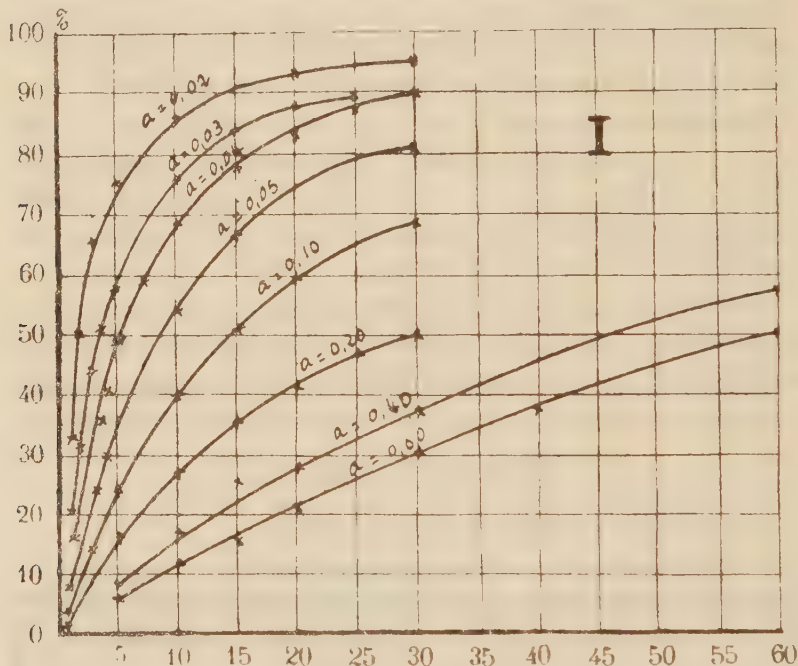


Fig. 1. — $0,005 \text{ I}_2 + 0,02 \text{ KI} + a \text{ NaOH}$; $\Theta = 13^\circ$

Abcisses : le temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION D'ALCALI RETARDE LA RÉACTION

en train un léger retard, une période d'induction ; on sait que bien souvent, dans les études cinétiques, on se heurte à une pareille difficulté. Néanmoins nous avons pu répéter toutes ces expériences de manière à avoir une erreur absolue inférieure à deux unités sur le deuxième chiffre significatif.

Une première conclusion inattendue ressort très nettement de la lecture du tableau : *la vitesse de formation de l'iodate diminue alors que la concentration alcaline croît.*

Pour fixer d'une manière plus concrète ce résultat, on peut dire que la durée de la demi-réaction est sensiblement proportionnelle à la richesse en soude (v. tableau II).

Tableau II

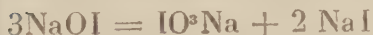
$0,005 \text{ I}^2 + 0,02 \text{ KI} + a \text{ NaOH} ; \Theta = 23^\circ.$

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

Valeur de a	0,02	0,03	0,04	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60
Valeur de τ (min.)	2	4	5+	9	15	30	50	58
$\frac{\tau}{100 a}$	1	1,3	1,25	1,8	1,5	1,5	1,25	0,96

Tandis que a et τ varient comme de 1 à 30, le rapport $\frac{\tau}{a}$ varie à peine du simple au double ; la durée τ de la demi-réaction est donc sensiblement proportionnelle à la **concentration en soude**.

Nous pouvons déjà conclure que le phénomène n'est pas bien exactement traduit par les deux équations classiques :



En effet, si les réactions étaient telles, la formation d'iodate deviendrait plus rapide quand la concentration alcaline croît. La loi des masses actives le voudrait ainsi, et si on ne peut contester l'exactitude de cette loi, qui semble étroitement lié au principe du déplacement de l'équilibre, énoncé par M. Le Chatelier, il faut bien admettre

que les équations stœchiométriques classiques ne répondent pas à la réalité. L'ordre de la réaction peut-il nous éclairer?

On sait que l'équation stœchiométrique s'accorde assez rarement avec les résultats d'une étude cinétique. Ici, en calculant les constantes de vitesse, on trouve une constance meilleure pour k_2 que pour k_1 ou k_2 .

Nous croyons inutile de reproduire ces chiffres : on peut du reste vérifier d'une autre manière que la réaction est sensiblement du second ordre.

La durée de la demi-réaction doit être en raison inverse de la concentration, lorsqu'on étudie le même mélange à diverses dilutions.

Nous avons donc fait réagir les mêmes produits dans des volumes de 50 cc., 100 cc., 200 cc., 400 cc. (v. tableau III).

TABLEAU III (fig. 2)

α (0,005 I² + 0,02 KI + 0,20 NaOH) ; $\Theta = 12^{\circ}5$

Temps (min.)	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE			
	$\alpha = 2$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0,25$
5	25	17	6	»
10	39	27	13	6
15	»	36	»	11
20	58	41	25	13
30	67	49	33	18
40	73	»	42	23
50	76	»	48	»
60	81	»	53	34
70	83	»	56	»
80	85	»	59	»
90	»	»	62	41

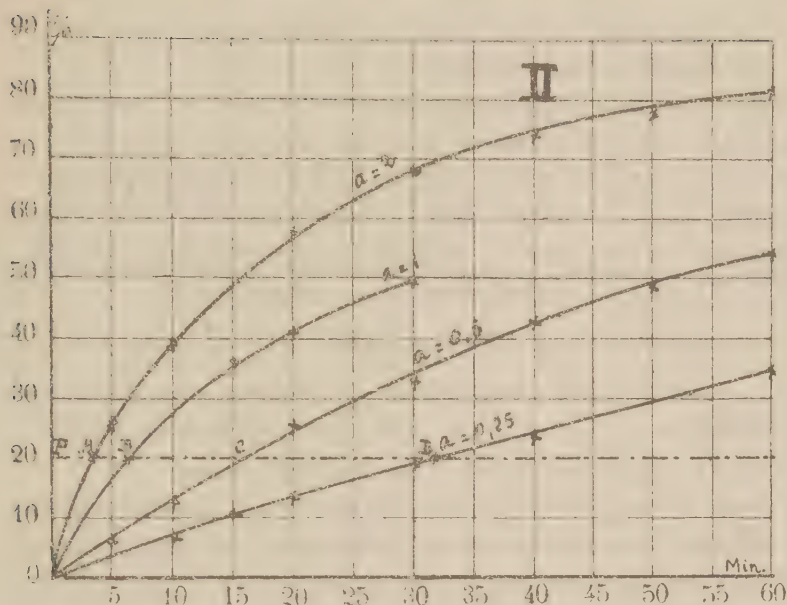


Fig. 2. — $\alpha [0,005 \text{ I}_2 + 0,02 \text{ KI} + 0,20 \text{ NaOH}]$; $\Theta = 12^\circ 5$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

LA DILUTION RETARDE LA RÉACTION

Relevons les valeurs de τ correspondant aux diverses valeurs de α .

TABLEAU IV

$\alpha (0,005 \text{ I}_2 + 0,02 \text{ KI} + 0,20 \text{ NaOH})$; $\Theta = 12^\circ 5$

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

α	2	1	0,50	0,25
τ (min.)	15	30	54	110 extrapolé
Produit $\alpha \tau$	30	30	27	27,5
Produit $\alpha^2 \tau$	60	30	13,5	6,8

La constance du produit α confirme bien qu'il s'agit d'une réaction bimoléculaire.

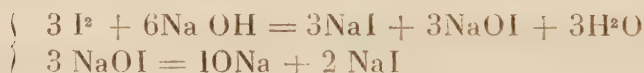
Au lieu de considérer la demi-réaction, on aurait pu raisonner sur la durée d'une fraction quelconque de la réaction totale, v. g. le $1/10^e$ ou le $1/5^e$; l'aspect du graphique (fig. 2) montre que l'on serait arrivé à la même conclusion. La durée du cinquième correspond à PA, PB, PC, PD, et on constate que l'on a exactement :

$$PB = 2 PA ; PC = 2 PB ; PD = 2 PC.$$

Il semble donc établi que, pour une concentration moléculaire en soude $\alpha = 0,20$, la formation de l'iodate obéit à l'équation des réactions bimoléculaires.

Nous n'essaierons pas de représenter le mécanisme de la réaction par des équations fantaisistes en rapport avec la conclusion précédente ; d'autres auteurs s'y sont essayés avec plus d'imagination que de bonheur.

Les faits sont représentés d'une manière pratique par les équations classiques :



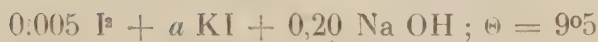
Nous les conserverons, tout en notant qu'elles ne traduisent pas exactement la réalité.

§ 2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IODURE.

Une nouvelle preuve que ces équations ne représentent pas exactement les faits se trouve dans l'influence de l'iodure. Il semblerait d'après la loi des masses actives que l'iodure, qui figure au second membre des deux équations, doive entraver la formation de l'hypoiodite, et par voie de conséquence celle de l'iodate : or c'est justement le contraire qu'on observe.

Nous avons étudié divers mélanges renfermant des doses variées d'iodure de potassium (v. tableau V).

TABLEAU V (fig. 3)



Temps en minutes	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE					
	$a = 0.01$	$a = 0.03$	$a = 0.06$	$a = 0.11$	$a = 0.21$	$a = 0.41$
2	»	»	»	»	»	23
4	»	»	»	»	»	43
5	»	9	19	29	41	»
6	»	»	»	»	»	56
8	»	»	»	»	»	64
10	»	18	31	43	59	71
15	18	26	43	54	70	80
20	»	35	52	63	80	86
25	»	40	58	70	85	»
30	32	45	63	74	90	92
35	»	50	69	78	91	»
40	»	55	71	81	92	»
45	43	»	»	»	»	»
60	53	»	»	»	»	»

Un simple examen des courbes de la figure 3 montre l'influence très grande de l'iodure. Pour en avoir une idée plus concrète, prenons encore comme terme de comparaison la durée de la demi-réaction (v. tableau VI).

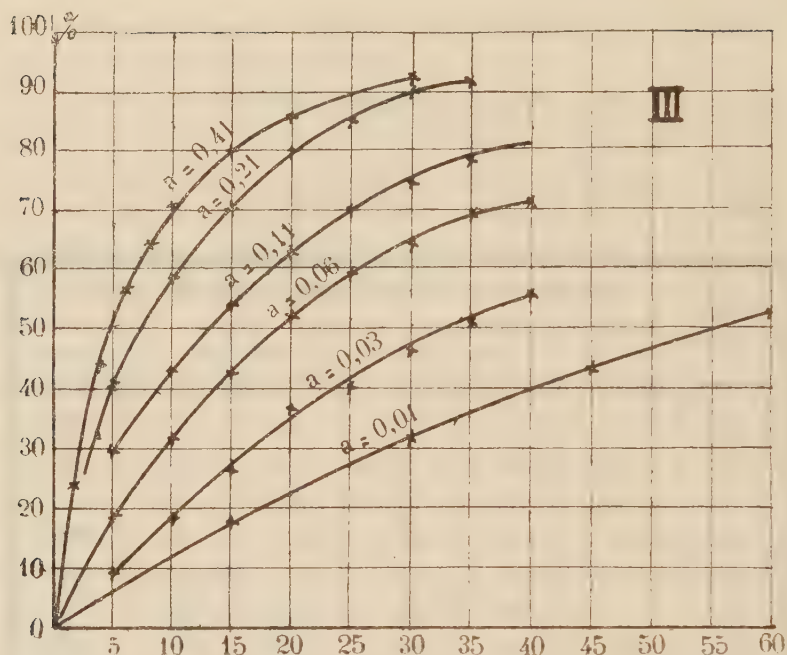


Fig. 3. — $0,005 \text{ I}_2 + a \text{ KI} + 0,20 \text{ NaOH}$; $\Theta = 90^\circ$

Abcisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'IODURE ACCÉLÈRE LA RÉACTION

TABLEAU VI

$0,005 \text{ I}_2 + a \text{ KI} + 0,20 \text{ Na OH}$; $\Theta = 90^\circ$

a mol/litre . .	DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION					
	0,01	0,03	0,06	0,11	0,21	0,41
τ (en min.) . .	55	35	19	13	7	5
Produit $a \tau$. .	0,55	1,05	1,14	1,34	1,47	2,05
Produit $100 a^2 \tau$	0,055	3,15	6,84	14,7	30,87	84,05

Pour les valeurs moyennes de a , comprises entre 0,03 et 0,21, la durée de la demi-réaction est assez sensiblement en raison inverse de la concentration en iode; en d'autres termes, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la teneur en iode.

La règle n'est pourtant qu'approchée; le produit at n'est pas rigoureusement constant, mais il croît régulièrement; il varie cependant beaucoup moins que t et que a^2t .

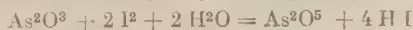
A cause de cette influence de l'iodure, la première expérience de la série, pour laquelle $a = 0,01$, ne peut présenter une marche régulière, car du fait même que la réaction progresse, il apparaît une nouvelle quantité d'iodure: la liqueur finit par en contenir deux fois plus qu'au début.

La cause d'irrégularité signalée ici peut expliquer jusqu'à un certain point la croissance de la constante de vitesse k_2 .

Quel est le mécanisme de l'action de KI ?

Deux hypothèses se présentent à l'esprit. L'iode forme peut-être avec l'iodure de potassium des ions I_3^+ , qui seraient particulièrement actifs; ou bien l'iodure s'oxyde aux dépens de l'hypoiodite pour donner de l'iodate (1): les deux opinions ont été émises, mais la seconde ne paraît pas pouvoir se justifier, car on aboutirait à une dose d'iodate supérieure à 100 %.

(1) FLEURY, (*Bull. Soc. Chim.* (1920), t. 27, p. 494), étudiant l'équilibre:



a constaté l'influence de l'iodure de potassium.

A une liqueur renfermant 12 gr. 7 d'iode et 4 gr. 95. d' As_2O_3 par litre, cet auteur ajoute des doses croissantes de KI.

L'équilibre établi, il détermine le rapport $\frac{As^V}{As^{total}}$

Taux d'iodure %	0	5	10	20	30	40	50
Taux d'oxydation $\frac{As^V}{As^{total}}$	95	80	62,8	40	25,5	15	4,5

Ce résultat inattendu — car la loi des masses exigerait le contraire — nous paraît devoir être rapproché de celui que nous avons constaté au sujet de l'influence de l'iodure sur la vitesse de formation de l'iodate.

§ 3. — INFLUENCE DES SELS NEUTRES, AUTRES QUE LES IODURES.

Une action catalytique si nette de l'iodure amène à rechercher si d'autres électrolytes exercent une influence analogue. Il ne saurait être question d'étudier ici l'action des sels neutres ou acides dont la présence modifierait l'alcalinité du milieu : nous le ferons plus loin pour le phosphate neutre de soude. On ne peut étudier davantage les sels de métaux autres que les métaux alcalins, car ils donnent lieu à des précipitations d'oxydes ou d'hydrates, comme nous le verrons plus tard dans le cas des sels de cobalt. Il faut éliminer encore les sels susceptibles de s'oxyder sous l'action de l'hypoiodite ou de se réduire par les liqueurs titrées employées (hyposulfite, acide arsénieux) : tels sont les chromates. Nous nous sommes donc bornés à étudier les halogénures alcalins, les iodates et les sulfates.

Il était surtout important d'examiner d'abord l'influence de l'iodate de soude, car ce produit se forme au cours de la réaction ; s'il agit comme catalyseur négatif, la réaction doit être équilibrée, et s'il agit comme catalyseur positif, la réaction doit s'emballer et être illimitée comme une réaction explosive.

Le résultat des expériences qui suivent est encore très net.

TABLEAU VII

$0,005 \text{ I}_2 + 0,20 \text{ NaOH} + 0,12 \text{ KI} + a \text{ IO}_3\text{Na}$; $\theta = 13^\circ$

Temps en minutes	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE			
	$a = 0$	$a = 0$	$a = 0,04$	$a = 0,04$
2	14	15	16	17
5	34	35	34	35
10	53	54	55	56
15	65	64	66	67
20	70	71	72	74
25	75	76	77	78
30	79	80	82	82
24 heures	100	100	100	100

Les différences de marche observées entre les deux expériences sont de l'ordre des erreurs d'expérience, et il est permis de conclure que, *pour la dose de soude employée*, l'iodate n'a guère d'influence sur la vitesse de réaction ; il est facile du reste de voir que la réaction est totale après 24 heures. Par ailleurs, quand on oppose de l'iodure de potassium et de l'iodate, il n'y a pas dégagement d'iode pourvu que la réaction du milieu soit neutre ou alcaline. L'iodate ne se détruit pas dans ces conditions : en d'autres termes la réaction n'est nullement réversible.

Voici encore quelques expériences qui confirment ce fait.

TABLEAU VIII

$0.005 \text{ I}_2 + a \text{ NaOH} + 0.1 \text{ KI} + b \text{ IO}_3\text{Na}$; θ variable

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION.

a	b	(-)	τ	a	b	(-)	τ
0.2	0	15°	8min.5	0.1	0.02	15°5	4 min.
0.2	0.02	15°	9 min.	0.1	0.02	15°5	4 min.
0.2	0.05	15°	9 min.	0.1	0.05	15°5	4 min.

Il n'est pas commode d'opérer avec une concentration plus forte en iodate, vu la faible solubilité de ce sel.

Notons dès maintenant qu'on observera des résultats différents avec des doses d'alcali plus faibles : nous constaterons alors un rôle plus actif de l'iodate.

Les autres électrolytes que nous avons étudiés n'ont guère plus d'action que l'iodate : ils agissent dans le même sens que l'iodure de potassium, mais avec une activité bien moins intense.

Outre le sulfate de soude, nous avons observé surtout les halogénures alcalins.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

TABLEAU IX



Temps en minutes	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE			
	sans MX	MX = KF	MX = Na Br	MX = NaCl
3	18	23	41	26
5	29	34	55	36
10	50	50	72	58
15	64	71	77	64
20	72	74	82	70
30	81	80	87	78
60	89	91	94	90
Témoin	100	100	99.5	99.5

Le fluorure de potassium n'a guère de rôle activant.

Le chlorure est moins actif que le bromure de sodium, mais celui-ci est encore beaucoup moins actif que l'iodure, et ce dernier sel possède donc une influence tout à fait exceptionnelle

Le tableau suivant le démontre :

TABLEAU X

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

Nature de MX	O	KCl	NaCl	KBr	NaBr	NaF
Valeur de τ en minutes	15	15	15	12	10	15

Pour le même mélange, si on remplace 0,25 MX par 0,12 KI, la valeur de τ tombe à 5 minutes. On voit que

l'influence de l'iodure est relativement bien plus importante que celle des autres électrolytes.

Le sulfate et l'azotate de soude se comportent à peu près comme le chlorure.

En résumé, $v = k \frac{\sqrt{I} + f \sqrt{E}}{(O H)}$ peut représenter assez

exactement les faits, si on désigne par :

v la vitesse de la réaction $\frac{d(IO^3)}{dt}$.

k une constante.

(OH) la concentration en oxhydrides.

(I) la concentration en iodure.

(E) la concentration en électrolyte.

f un paramètre bien inférieur à 1 et de l'ordre de 0,1 à 0,01, variable suivant l'électrolyte considéré.

§ 4. — INFLUENCE DES SELS AMMONIACAUX SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'IODATE.

Il faut faire une place à part aux sels ammoniacaux, car ils interviennent d'une manière toute spéciale dans la formation des iodates. La soude peut réagir sur eux en libérant AzH^3 , suivant :



De ce fait, l'alcalinité forte de la soude est remplacée par l'alcalinité faible de l'ammoniaque : d'autre part, la formation d'un précipité d'iodure d'azote change parfois complètement l'allure des phénomènes.

Nous avons étudié à 23° les systèmes renfermant dans un volume total de 100 cc. : 10 cc. d'iodé décinormal, 20 cc. de soude normale et des quantités variables de sel ammoniac.

Le tableau XI indique les résultats :

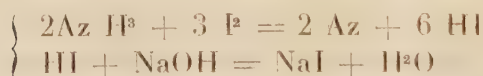
TABLEAU XI

$0.005 \text{ I}^2 + 0.02 \text{ KI} + 0.20 \text{ NaOH} + a \text{ AmCl} ; \omega = 23^\circ$

Temps en minutes	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE		
	$a = 0.00$	$a = 0.10$	$a = 0.20$
1	8	5	2
3	20	10	4
5	28	15	4
10	42	18	4
20	57	33	2
30	67	42	3

Si $a = 0,20$, on obtient un abondant précipité noir instable d'iodure d'azote, qui disparaît en 20 ou 30 minutes. Il ne se forme guère d'iodate. Une minime fraction de l'iode reste libre, la majeure partie a servi à former le précipité et reparait, après la destruction de ce dernier, à l'état d'iodure alcalin.

On observe en même temps un dégagement d'azote. Le bilan de l'opération se traduit en définitive par :



Les prises d'essai, servant de témoins, accusent seulement 15 % de l'iode introduit : le reste a servi à oxyder l'ammoniaque.

Si $a = 0,10$, il se forme une plus grande quantité d'iodate : les témoins accusent 65 % de l'iode mis en réaction et l'ammoniaque a consommé 35 %.

Si $a = 0,05$, il n'y a plus de précipitation d'iodure d'azote ni d'oxydation de l'ammoniaque : tout l'iode passe à l'état d'iodate, comme s'il n'y avait pas de AmCl, et cela avec la même vitesse.

En résumé les sels ammoniacaux font dévier dans une direction nouvelle l'ensemble des réactions : on ne peut

pas dire qu'ils interviennent directement dans le mécanisme de la formation des iodates, comme c'était le cas pour les iodures alcalins.

§ 5. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Il n'existe, entre les constantes de vitesse et la température, aucune relation simple, analogue à la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d \text{Log } k}{dT} = \frac{J + Q}{RT^2}$$

pour les constantes d'équilibre ; on a cependant réuni un grand nombre de données sur les coefficients de température des vitesses de réaction.

La thèse récente de Dhar (1) fournit à ce sujet des renseignements très abondants. On a remarqué depuis longtemps qu'une élévation de température de 5 à 10 degrés suffit à faire doubler la vitesse d'un grand nombre de réactions ; appelons *intervalle de duplication* cette variation de la température.

On préfère souvent déterminer le rapport $\frac{k_{9+10}}{k_9}$, k étant la constante de vitesse ; et ce rapport s'appelle *coefficient de température* de la vitesse de réaction.

L'élévation de température favorise beaucoup la formation des chlorates et des bromates ; il devait en être de même pour les iodates.

Le tableau XII indique les résultats de deux séries d'expériences poursuivies à des températures différentes.

(1) N.-R. DHAR, — « Coefficients de température des réactions catalysées et non catalysées », Paris, Gauthier-Villars (1948).

TABLEAU XII

 α (0.005 I₂ + 0.02 KI + 0.20 NaOH); θ variable

TEMPS EN MINUTES	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE							
	$\alpha = 2$		$\alpha = 1$		$\alpha = 0.5$		$\alpha = 0.25$	
	($\theta = 12^{\circ}5$)	($\theta = 23^{\circ}$)	($\theta = 12^{\circ}5$)	($\theta = 23^{\circ}$)	($\theta = 12^{\circ}5$)	($\theta = 23^{\circ}$)	($\theta = 12^{\circ}5$)	($\theta = 23^{\circ}$)
5	25	40	17	28	6	13	»	12
10	39	57	27	42	13	24	6	20
15	»	»	36	»	»	34	11	25
20	58	70	41	57	25	42	13	31
30	67	79	49	67	33	51	18	41
40	73	»	»	»	42	58	23	46
50	76	»	»	»	48	65	»	52
60	81	»	»	»	53	68	34	57
70	83	»	»	»	56	»	»	»
80	85	»	»	»	59	»	»	»
90	»	»	»	»	62	»	44	»

Les trois séries d'expériences faites avec $\alpha = 2$, $\alpha = 1$, $\alpha = 0.5$ montrent que 100% est l'intervalle de duplication.

Considérons en particulier les durées des demi-réactions : on trouve à 12°5 15 min., 30 min., 55 min.,
et à 23°, 7 min., 15 min., 28 min.

On peut écrire assez exactement :

$$\frac{\tau_{12^{\circ}5}}{\tau_{23^{\circ}}} = \frac{1}{2}$$

Et comme dans les réactions bimoléculaires : $\tau = \frac{1}{\alpha k}$,

il s'ensuit que $\frac{k_{23^{\circ}}}{k_{12^{\circ}5}} = 2$.

La quatrième série d'expériences ($\alpha = 0.25$) accuse une influence de la température plus grande : il faut à

12^o5 un temps trois fois plus long qu'à 23^o pour obtenir la même proportion d'iodate.

Le coefficient de température de la réaction est donc voisin de 2 à 3 et se place à côté des nombreux coefficients analogues relevés par Dhar, qui oscillent entre 1,9 et 4.

§ 6. CONCLUSION

En résumé, la formation d'iodate à partir de la soude et d'une solution iodo-iodurée, lorsqu'il y a au moins 2 molécules de soude pour 1 atome d'iode, se poursuit suivant la loi des réactions dites « bimoléculaires ». La durée de la demi-réaction est sensiblement proportionnelle à la richesse alcaline et en raison inverse de la teneur en iodure.

Ces résultats sont en contradiction apparente avec la loi de Guldberg et Waage, car l'iodure qui est un produit de la réaction devrait la retarder, et la soude qui est un des éléments actifs devrait l'accélérer.

Nous ne pouvons représenter ces faits par des équations indiscutables : voici un schéma qui donne une idée de ce que l'imagination peut inventer :



L'équation (1) représenterait un équilibre transitoire, rapidement établi ; l'équation (2) se réaliserait avec une vitesse lente et mesurable : elle rendrait compte de l'influence de l'iodure, de celle de la soude et même de l'ordre de la réaction. Mais le corps IO_3Na n'a pas été isolé, et ce bel échafaudage nous paraît bien instable.

L'iode joue vis-à-vis de la réaction une action catalytique positive très grande. Quant à la température elle influe normalement : pour une élévation de 10^o la réaction marche deux à trois fois plus vite.

CHAPITRE III

Formation de l'iodate de soude par l'action de l'iode sur le carbonate de soude

Il suffit d'ajouter un léger excès de soude à une liqueur iodo-iodurée pour la décolorer ; on peut au contraire verser une dose beaucoup plus forte de carbonate de soude sans que la couleur de l'iode disparaisse complètement. Nous obtenons avec la soude une liqueur légèrement jaunâtre, à odeur spéciale rappelant assez l'odeur d'iodoforme, mais ces liqueurs ne contiennent guère d'iode libre : elles ne se colorent pas par l'empois d'amidon, elles renferment apparemment de l'iodate et de l'hypoiodite.

Les solutions d'iode et de carbonate de soude renferment outre l'hypoiodite et l'iodate, de l'iode libre. Leur évolution est donc plus complexe que celle des solutions à base de soude.

Néanmoins nous avons pu y étudier facilement la formation de l'iodate. En traitant une telle liqueur par H_2O_2 , on détruit en effet l'hypoiodite, et comme l'iode libre n'est plus dès lors équilibré par l'hypoiodite selon :



il disparaît aussitôt en se transformant d'abord en hypoiodite, puis en iodure.

Il suffit d'aciduler ensuite la liqueur par un acide fort pour libérer l'iode de l'iodate et de doser l'halogène par l'hypo sulfite.

Nous allons étudier comment varie la vitesse de formation de l'iodate en fonction de la température et de la

concentration en alcali et en iodure ; nous verrons aussi si la réaction est limitée ou non, et s'il y a lieu de définir son ordre.

§ 1. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ALCALINE

Voici une série d'expériences où nous avons fait varier progressivement la quantité de CO^3Na^2 (v. tableau XIII).

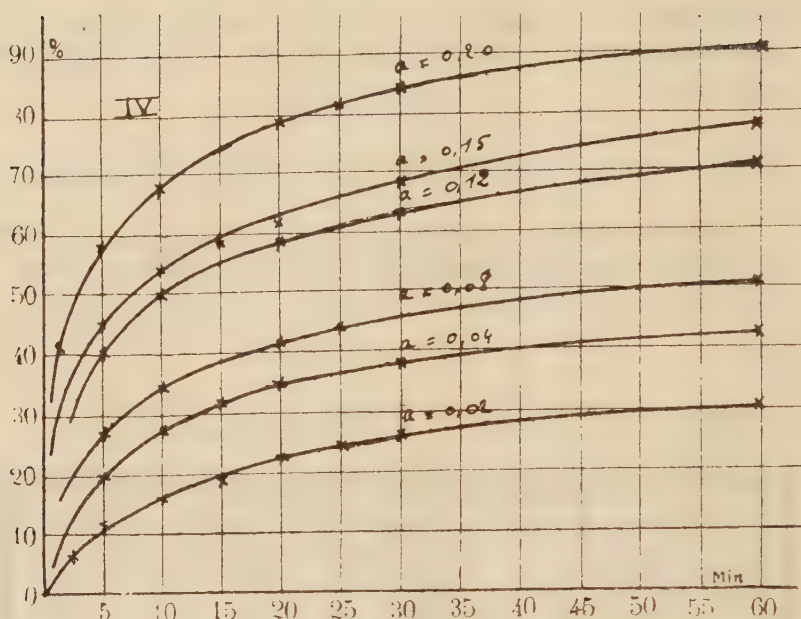
TABLEAU XIII (fig. 4)

$$0.005 \text{ I}^2 + 0.12 \text{ KI} + a \text{ CO}^3\text{Na}^2 ; (\kappa = 1805)$$

Temps en minutes	POURCENTAGE D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE					
	$a=0.02$	$a=0.04$	$a=0.08$	$a=0.12$	$a=0.15$	$a=0.20$
2	7	12	20	30	34	41
5	12	21	28	41	46	58
10	15	28	36	50	56	68
15	18	30	39	56	61	74
20	23	32	42	58	62	76
25	25	34	43	61	65	81
30	26	36	45	62	67	83
60	29	42	55	72	78	88

La réaction se poursuit régulièrement comme le montrent les graphiques ci-joints* (v. fig. 4).

Une première remarque s'impose : l'iodate se forme d'autant plus vite qu'il y a plus d'alcali. Les ions OH qui, dans le cas de solutions sodiques, contrariaient la réaction, la favorisent dans le cas du carbonate alcalin ; ainsi quand a varie de 0,04 à 0,20, la durée de la demi-réaction passe de 100 min. à 4 minutes (v. tableau XIV),

Fig. 4. — $0,005 \text{ I}_2 + 0,12 \text{ KI} + a \text{ CO}_3\text{Na}^2$; $\Theta = 18^{\circ}5$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION D'ALCALI ACCÉLÈRE LA RÉACTION

TABLEAU XIV

 $0,005 \text{ I}_2 + 0,12 \text{ KI} + a \text{ CO}_3\text{Na}^2$; $\Theta = 18^{\circ}5$ DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

Valeur de a	0,04	0,08	0,12	0,15	0,20
τ (min.)	100	45	10	7	2

Il paraît naturel que le carbonate de soude absorbe l'iode d'autant plus vite qu'il est plus concentré, mais l'opposition avec le cas de la soude est évidente.

§ 2. INFLUENCE DE LA DILUTION.

ORDRE DE LA RÉACTION

Pour nous rendre compte de l'ordre de la réaction, nous avons étudié des systèmes de concentrations variées (v. tableau XV).

TABLEAU XV (fig. 5)

x (0,005 I_2 + 0,12 KI + 0,10 CO_2Na_2) ; $\theta = 18^{\circ}5$

Temps en minutes	PROPORTION % D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE			
	$x = 2$	$x = 1$	$x = 0,5$	$x = 0,25$
1	"	"	"	35
2	25	27	41	46
3	"	"	"	55
4	"	"	"	58
5	"	"	63	62
10	36	49	72	73
15	"	54	"	"
20	40	58	79	81
30	45	62	"	"
40	49	"	84	"
50	50	"	85	"
60	51	"	86	"

Résumons ce tableau en mettant en évidence les variations de τ corrélatives aux variations de x (v. tableau XVI).

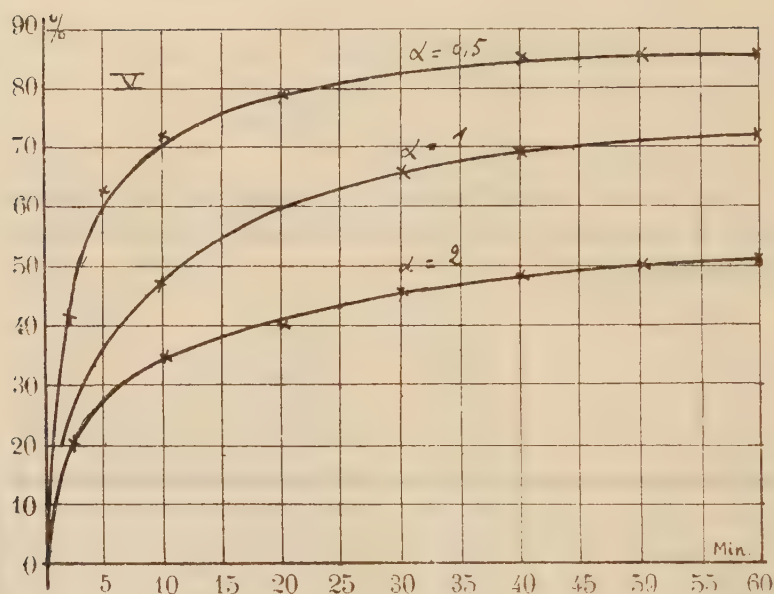


Fig. 5. — α [0,005 I_2 + 0,12 KI + 0,10 CO_3Na_2]; $\theta = 18^{\circ}5$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

LA DILUTION ACCÉLÈRE LA RÉACTION

TABLEAU XVI

α (0,005 I_2 + 0,12 KI + 0,10 CO_3Na_2); $\theta = 18^{\circ}5$

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

Valeur de α	2	1	0,50	0,25
τ en minutes	50	14	3	2,5

De nouveau l'opposition est nette entre le mode d'agir de la soude et celui du carbonate de soude : ici τ croît avec α ; là-bas τ était fonction décroissante de α .

Mais nous observons ici un résultat tout à fait imprévu : la réaction est accélérée quand la dilution croît.

On pourrait penser d'abord que l'eau intervient dans la réaction par sa masse active, mais il n'en est rien, car la concentration de l'eau est énorme vis-à-vis de celle de l'iode : pour 0,01 atome d'iode, il y a de 10 à 100 molécules d'eau, c'est-à-dire un très grand excès, de sorte que les variations de cet excès ne peuvent pas retentir à ce point sur la marche de la réaction.

Il est une autre hypothèse plus plausible ; le carbonate de soude intervient par ses ions libres OH qui, relativement peu nombreux dans une solution $\frac{N}{5}$, existent en

nombre beaucoup plus grand dans une liqueur $\frac{N}{40}$. L'hypothèse est d'autant plus vraisemblable qu'il y a peu de différence entre les deux valeurs de τ correspondantes à $\alpha = 0,5$ et à $\alpha = 0,25$: la dissociation en ions ne varie guère en effet entre ces deux concentrations, elle varie beaucoup moins que quand la concentration passe de $\alpha = 2$ à $\alpha = 0,5$.

Nous nous écartons ici complètement des résultats de Skrabal qui pensait avoir observé une réaction bi ou trimoléculaire : la réaction, au point de vue de son ordre, ne paraît pas pouvoir être assimilée à aucun type classique.

Il semble que la formation d'iodate d'abord très rapide prenne ensuite l'allure d'une réaction d'ordre 0, c'est-à-dire progresse dans une deuxième phase avec une vitesse uniforme, car le graphique se confond sensiblement avec une droite ; ceci serait le cas si un corps intermédiaire prenait naissance d'abord assez vite et qu'ensuite il se détruise dans une deuxième phase.

On peut en somme considérer trois phases distinctes :

Première phase. — Etablissement d'un équilibre transitoire avec formation d'un produit intermédiaire.

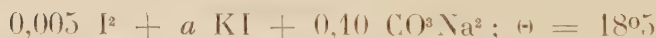
Deuxième phase. — Régime permanent : la vitesse de destruction devient égale à la vitesse de formation.

Troisième phase. — La vitesse de formation devient plus faible que la vitesse de destruction.

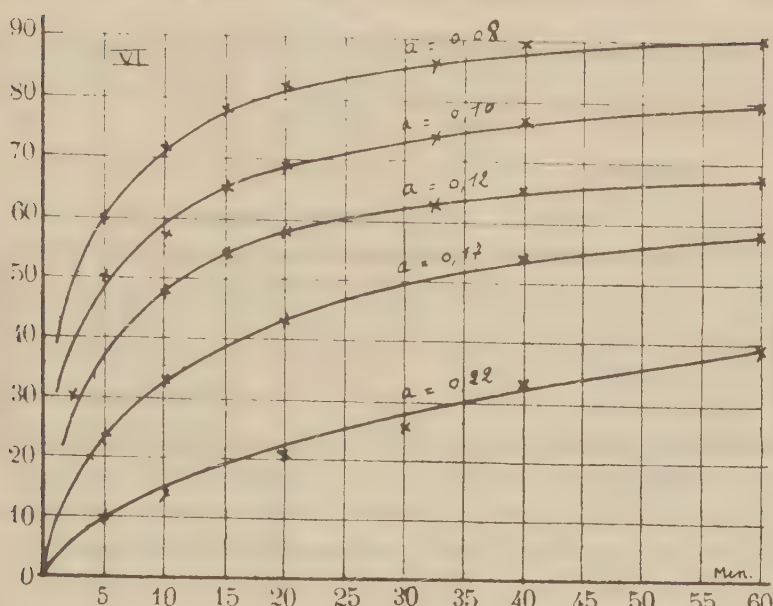
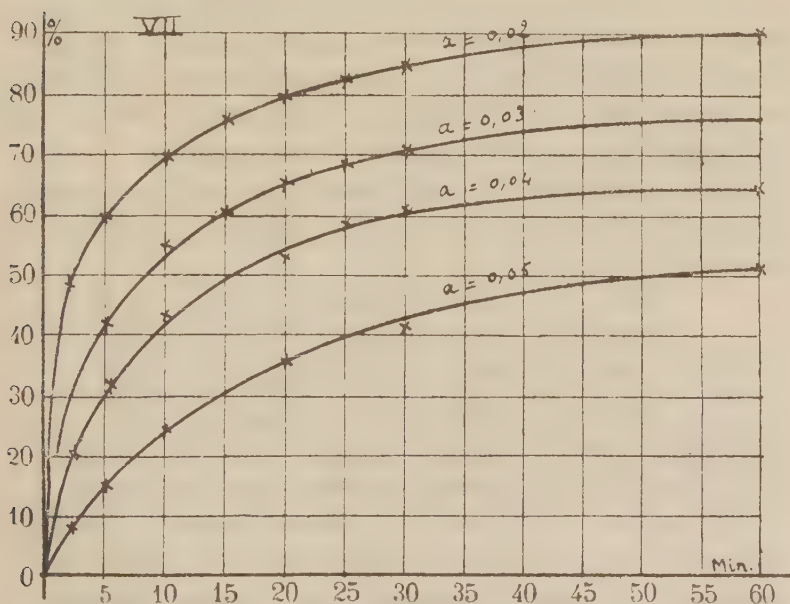
§ 3. — INFLUENCE DE L'IODURE DE POTASSIUM
SUR LA RÉACTION IODE + CARBONATE DE SOUDE.

A ce point de vue encore, nous arrivons à des résultats exactement contraires à ceux que nous avons enregistrés précédemment pour les mélanges d'iode et de soude : les expériences ici consignées en font foi (v. tableau XVII).

TABLEAU XVII (fig. 6)



Temps en minutes	PROPORTION % D'IODE TRANSFORMÉ EN IODATE						
	$a = 0,08$	$a = 0,10$	$a = 0,12$	$a = 0,14$	$a = 0,17$	$a = 0,19$	$a = 0,22$
2	»	»	27	»	»	»	»
5	63	50	»	39	24	17	10
10	72	57	49	48	34	23	14
15	77	64	54	»	»	»	»
20	80	68	58	58	43	30	21
30	84	72	62	»	»	36	26
40	86	75	»	66	53	41	34
50	88	77	»	»	»	46	38
60	89	80	»	72	58	48	41
80	»	»	»	75	60	52	48
100	»	»	»	75	64	»	»

Fig. 6. — $0,005 \text{ I}_2 + a \text{ KI} + 0,10 \text{ CO}_3\text{Na}^2$; $\Theta = 18^\circ 5$ Fig. 7. — $0,005 \text{ I}_2 + a \text{ KI} + 0,20 \text{ CO}_3\text{Na}^2$; $\Theta = 12^\circ 5$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION D'IOURE RETARDE LA RÉACTION

Mettons en évidence les durées de demi-réaction.

TABLEAU XVIII

DURÉE τ DE LA DEMI-RÉACTION

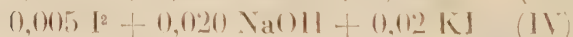
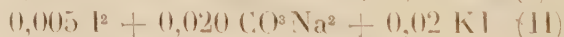
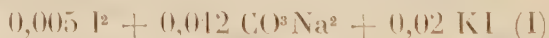
Valeur de a	0,08	0,10	0,12	0,14	0,17	0,19	0,22
Valeur de τ en minutes	2,5	5	11	11	35	65	85

Ici l'influence retardatrice de l'iodure de potassium est considérable : nous n'avons pas pu mettre moins de 0,07 KI sous peine d'avoir une réaction trop rapide et ne se prêtant plus à des mesures de vitesse.

*
* *

§ 4. — Tous les graphiques représentatifs de ces expériences se terminent par une partie d'allure asymptotique : il était utile de se rendre compte par des expériences de longue durée si la réaction se poursuit tout à fait intégralement ou si elle aboutit à un équilibre.

Nous avons donc conservé pendant huit mois quatre flacons bien bouchés, à l'abri de la lumière, et renfermant respectivement :



Le quatrième mélange fut décoloré après 24 heures.

Le deuxième fut trouvé incolore après huit mois.

Le premier et le troisième étaient encore colorés en jaune pâle et, contrairement aux autres, ils donnaient la réaction de l'iodure d'amidon. En y dosant l'iodate on trouva 98,5 et 99,5 % de l'iode transformé en iodate.

Il faut en conclure que si on oppose à une molécule

d'iode une seule molécule de carbonate de soude, la réaction n'est pas tout à fait intégrale, mais il suffit d'un léger excès d'alcali pour qu'elle le devienne rigoureusement (1).

§ 5. — COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION
IODE + CARBONATE DE SOUDE

Contrairement à la majorité des réactions connues, celle-ci possède un coefficient de température très élevé.

En étudiant successivement à 18°5 et à 9°5 le système $0,005 \text{ I}_2 + 0,08 \text{ KI} + 0,10 \text{ CO}_3\text{Na}_2$, on trouve que la durée de la demi-réaction varie de 100 minutes à 2 minutes.

Le coefficient de température est, croyons-nous, le plus fort qui soit connu. Dhar, qui a fait un relevé d'un grand nombre de ces coefficients, n'en a pas trouvé qui fût supérieur à 7.

L'intervalle de duplication est ici environ 1 ou 2° : c'est le plus faible qui soit connu. On voit d'après cela l'importance du facteur température et la nécessité de se mettre dans des conditions bien précises à ce point de vue.

Dhar a vérifié que le *coefficient de température d'une vitesse de réaction est, en général, d'autant plus petit que l'ordre de cette réaction est plus élevé*. Le cas présent rentrerait difficilement dans cette règle : il est vrai qu'ici l'ordre de la réaction reste incertain.

Par ailleurs le même auteur a vérifié, après Lewis et Perrin, que les réactions qui présentent le plus grand coefficient de température sont aussi les plus sensibles à l'action de la lumière. Nous n'avons pas pu jusqu'ici mesurer l'influence de la lumière, mais elle nous a paru réelle.

(1) Nous avons remarqué que les liqueurs (I) et (II) donnaient avec l'empois d'amidon une teinte plus faible que ne le faisait croire l'intensité de la teinte jaune du mélange, et nous pensons qu'il existe entre l'iode et l'iodate au moins un intermédiaire coloré.

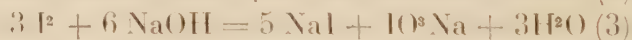
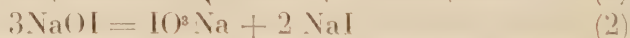
§ 6. — CONCLUSION.

Il ressort de nos expériences que l'iode passe à l'état d'iodate, dans les solutions alcalines, par des voies bien différentes suivant qu'il s'agit de soude ou de carbonate de soude.

D'un côté comme de l'autre, la réaction se passe sans doute entre les ions OH et I (ou I³), mais dans le premier cas il se forme un corps intermédiaire, *dont la stabilité augmente avec la concentration en soude et que l'iodure de potassium tend à détruire* : ce corps est vraisemblablement de l'hypoiodite.

Dans le deuxième cas, il subsiste longtemps de l'iode libre, difficile à évaluer quantitativement ; il est possible, quoique peu vraisemblable, qu'il n'y ait aucun intermédiaire entre l'iode et l'iodate. Du moins cet intermédiaire, s'il existe, paraît différent de celui qui entre en jeu dans le cas de la soude, car *l'alcali tend à le détruire et l'iodure de potassium, au contraire, le stabilise et retarde son évolution*.

Reportons-nous au schéma classique proposé à la fin du chapitre II.



La réaction (2) ne se ferait pas du tout avec le carbonate de soude. L'équilibre (1) s'établirait transitoirement, mais se détruirait dans le sens de droite à gauche, tandis que progresserait la réaction (3), la seule dont les expériences enregistrent la marche.

Ces équations ne sont peut-être pas la représentation exacte de la réalité : elles sont néanmoins suggestives et peuvent constituer une image provisoire des faits dont l'étude n'est pas encore complète.

CHAPITRE IV

Formation de l'iodate de soude par action de l'iode sur les phosphates de soude

Puisque la soude et le carbonate de soude donnent lieu à des phénomènes si différents quand on fait agir un excès de ces alcalis sur l'iode, il est utile de rechercher le mode d'action des autres sels à réaction alcaline. Nous nous occuperons spécialement des phosphates de soude.

Le phosphate tribasique PO_4Na^3 , on le sait, réagit sur les indicateurs colorés, tournesol, phtaléine, hélianthine, comme la soude elle-même. Le phosphate bibasique ordinaire $\text{PO}_4\text{Na}^2\text{H}$ est neutre à la phtaléine, tandis qu'il est encore alcalin vis-à-vis de l'hélianthine.

Il est donc très commode de constituer, en mélangeant NaOH titrée et $\text{PO}_4\text{Na}^2\text{H}$ titré, toute une gamme de liqueurs dont l'alcalinité ou la concentration en oxydyles varie régulièrement. Les mélanges de carbonate et bicarbonate de soude, au contraire, sont beaucoup moins stables, car le gaz carbonique s'en dégage constamment ; c'est pourquoi nous étudions de préférence les phosphates.

§ 1. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHATE TRIBASIQUE

Plus la dose de carbonate de soude opposée à l'iode était grande, plus rapide était la formation de l'iodate ; il en est de même avec le phosphate tribasique : la *vitesse de réaction est fonction croissante de la concentration alcaline*,

comme les expériences suivantes le montrent (v. tableau XIX).

TABLEAU XIX (Fig. 8)



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE			
	$a = 0,025$	$a = 0,050$	$a = 0,100$	$a = 0,200$
1	26	53	72	81
2	37	66	80	89
3	44	72	86	93
4	51	77	88	94
5	54	80	91	95
10	67	89	95	97
15	72	92	96	99
20	77	94	97	99
Témoin	100	101	100	100

La vitesse de la réaction croît avec a : $\frac{dv}{da}$ est positif comme pour CO^3Na^2 , mais la vitesse est d'un ordre de grandeur bien différent. Tandis que pour une même dose d'iode et d'iodure avec 0 mol. 10 de CO^3Na^2 par litre, la demi-réaction durait à la même température environ 80 minutes, elle dure moins d'une minute avec 0 mol. 10 de PO^4Na^3 . L'iodate apparaît presque avec la même vitesse que si on avait utilisé 0 mol. 10 de NaOH , puisque dans ce cas, déjà à la température de $9^{\circ}5$, τ vaut 5 minutes.

Donc pour le phosphate de soude, comme pour le carbonate de soude, on a $\frac{dv}{da} > 0$, mais par contre la réaction est beaucoup plus rapide et elle progresse presque aussi vite que si on employait la soude elle-même. Il est clair

que l'on pourrait, avec ces divers alcalis, réaliser divers systèmes dans lesquels l'iodate apparaîtrait avec la même vitesse : il faudrait par exemple employer une forte dose de carbonate de soude d'une part, et d'autre part une dose faible de phosphate trisodique.

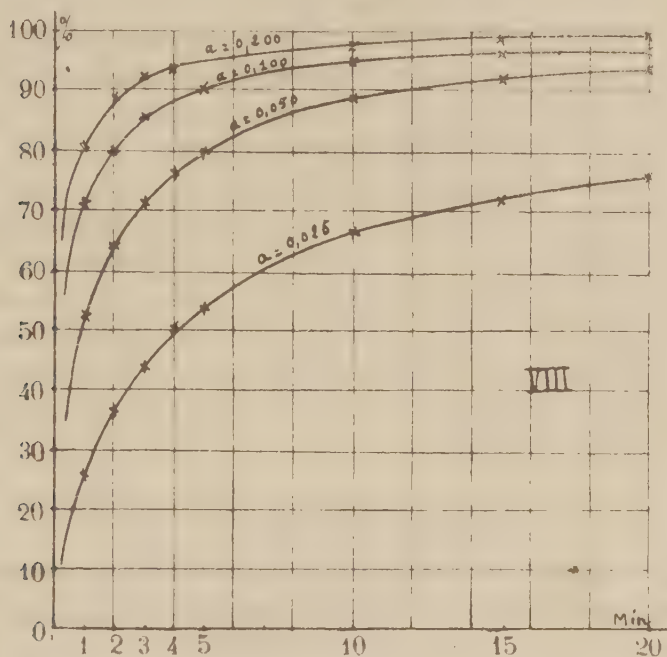


Fig. 8. — $0,005 \text{ I}_2 + 0,22 \text{ KI} + a \text{ PO}_4\text{Na}^3$; $\Theta = 18^\circ 5$

Abcisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION DE PHOSPHATE TRIBASIQUE ACCÉLÈRE LA RÉACTION

Pour obtenir avec la soude un phénomène de même allure, il faudrait utiliser une très grande quantité d'alcali.

§ 2. — ACTION DU PHOSPHATE BIBASIQUE SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'IODATE

Contrairement au phosphate tribasique, $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ est sans action apparente sur l'iode ; M. Auger a constaté jadis la même chose pour le bicarbonate de soude (1) bien saturé de CO_2 ; on sait d'ailleurs que CO_3NaH et $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ ont en solution la même action sur les indicateurs colorés : phtaléine et hélianthine. Additionnée de phosphate bibasique, la solution d'iode ne perd rien de sa couleur et elle conserve son titre vis-à-vis de l'hyposulfite.

Le phosphate bibasique a par contre un rôle actif si on l'ajoute au système iode + phosphate tribasique. L'addition de ce sel fait rétrograder la dissociation de PO^4Na^3 , parce qu'elle accroît le nombre d'ions PO^4 , et neutralise jusqu'à un certain point l'action de ce sel. Les expériences du tableau XX vérifient clairement que la formation d'iodate est d'autant plus lente que l'on utilise plus de phosphate bibasique.

TABLEAU XX (Fig. 9)

$0,005 \text{ I}_2 + 0,22 \text{ KI} + 0,05 \text{ PO}^4\text{Na}^3 + a \text{ PO}^4\text{Na}^2\text{H}$; $\Theta = 18^{\circ}5$

Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE				
	$a = 0$	$a = 0.01$	$a = 0.02$	$a = 0.05$	$a = 0.10$
1	50	40	31	15	5
2	64	55	44	24	9
3	71	64	54	31	12,5
4	76	68	60	37	15
5	78	71	64	41	19
10	87	81	77	56	28
15	91	86	82	64	37
20	93	89	85	69	43
T	100	100	100	100	100

(1) V. AUGER, *Bull. Soc. Chim.* (1912), (4) t. 41, p. 729.

Nous venons d'examiner le cas où pour une molécule de soude il y a plus d'une molécule de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$.

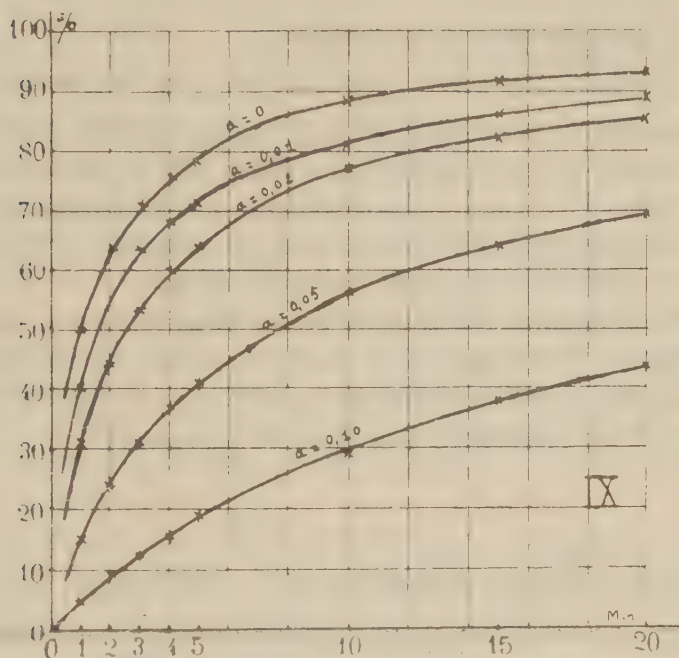


Fig. 9. — $0,005 \text{ I}_2 + 0,22 \text{ KI} + 0,05 \text{ PO}^4\text{Na}^3 + a \text{ PO}^4\text{Na}^2\text{H}$;
($\circ$) = 18°5

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION DE PHOSPHATE BIBASIQUE RETARDE LA RÉACTION

Le tableau XX correspond à :

$0,05 \text{ NaOH} + a' \text{ PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, a' étant supérieur à 0,05, ou, ce qui est la même chose,

$0,05 \text{ PO}^4\text{Na}^3 + a \text{ PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ ($a = a' - 0,05$)

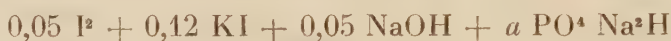
Étudions les systèmes de composition :

$0,05 \text{ NaOH} + a' \text{ PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, a' étant inférieur à 0,05.

L'addition de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ diminue la force de la soude en faisant rétrograder sa dissociation : or, nous avons vu (chap. II) que la vitesse de formation de l'iodate augmente

si la dose de soude diminue; il est donc à prévoir que l'addition de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ va ici accélérer la réaction.

Dans six tubes à essais, nous avons constitué les mélanges répondant à la formule :



en donnant à a les valeurs 0 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05. Le simple examen des tubes montre que la décoloration de l'iode est d'autant plus lente que a est plus grand. Le premier système est incolore après 15 minutes à 12°. Le dernier reste coloré pendant plus d'une heure.

Il semble donc que $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ par sa présence retarde la formation de l'iodate, mais on est bien surpris, en faisant des mesures plus précises, de constater qu'il n'en est rien.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

TABLEAU XXI



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE					
	$a = 0$	$a = 0.01$	$a = 0.02$	$a = 0.03$	$a = 0.04$	$a = 0.05$
2	67	72	72	73	61	53
5	76	85	83	87	79,5	75
10	81	93	87	95	90	89,5
15	85	95	96	96	93	91,5
20	90	97	97	98	95,5	94,5

En comparant les tableaux XX et XXI, on remarque que $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ influe beaucoup moins dans le deuxième cas que dans le premier : tandis qu'il neutralise l'action de PO^4Na^3 sur l'iode, il paraît inactif sur l'action de la soude.

Ces deux modes d'agir ne s'expliquent pas facilement. Par addition de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, la dissociation de PO^4Na^3 doit rétrograder, et comme la vitesse varie dans le même sens

que la concentration en PO^4Na^2 , il est naturel que l'influence de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ soit retardatrice.

Dans les conditions du tableau XX, au contraire, on emploie de la soude à des doses telles que la vitesse varie en sens inverse de la concentration alcaline. L'addition de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, qui fait rétrograder la dissociation, devrait donc produire une accélération : nous devons pourtant enregistrer le contraire.

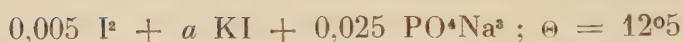
Quant au fait que dans les divers systèmes étudiés au tableau XXI l'iodate apparaît presque avec la même vitesse alors que la décoloration de l'iode se fait manifestement plus lente quand on augmente la dose de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, il faudrait pour l'expliquer pouvoir se rendre compte des divers facteurs qui influent sur l'équilibre entre l'iode et l'hypoiodite ou les autres intermédiaires existant entre l'iode et l'iodate.

Il est à noter du moins que la décoloration de la liqueur et la formation d'iodate sont parfois des phénomènes complètement indépendants.

§ 3. — INFLUENCE DE L'IODURE DE POTASSIUM SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'IODATE, EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE PHOSPHATE TRIBASIQUE.

En faisant croître les proportions d'iodure de potassium ou de sodium, on constate que la formation d'iodate est ralentie, et ceci est une nouvelle analogie entre le phosphate tribasique et le carbonate de soude : par là aussi, le phosphate s'oppose à la soude (v. tableau XXII).

TABLEAU XXII (fig. 10)



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE		
	$a = 0.07$	$a = 0.12$	$a = 0.22$
1	54	43	14
3	76	61	31
5	83	69	39
10	91	83	51
15	95	85	58
20	96	87	64
30	99	90	69
60	101	97	75
Témoin	103	102	100

Dans d'autres expériences, nous avons fait varier a jusque 0,62, et l'influence de KI était encore très sensible. toujours retardatrice.

§ 4. — INFLUENCE DE LA DILUTION

Nous savons que l'addition d'eau a pour effet de ralentir la formation de l'iodate dans le cas de la soude et de l'accélérer dans le cas du carbonate. Avec le phosphate de soude, la dilution du système n'influe guère. Nous avons multiplié les expériences à ce sujet sans pouvoir mettre en évidence un effet marqué dans un sens ou dans l'autre. Une grande masse d'eau paraît pourtant retarder la marche de la réaction. Voici une série d'expériences où on trouve un léger maximum pour $\alpha = 1$ (v. tableau XXIII).

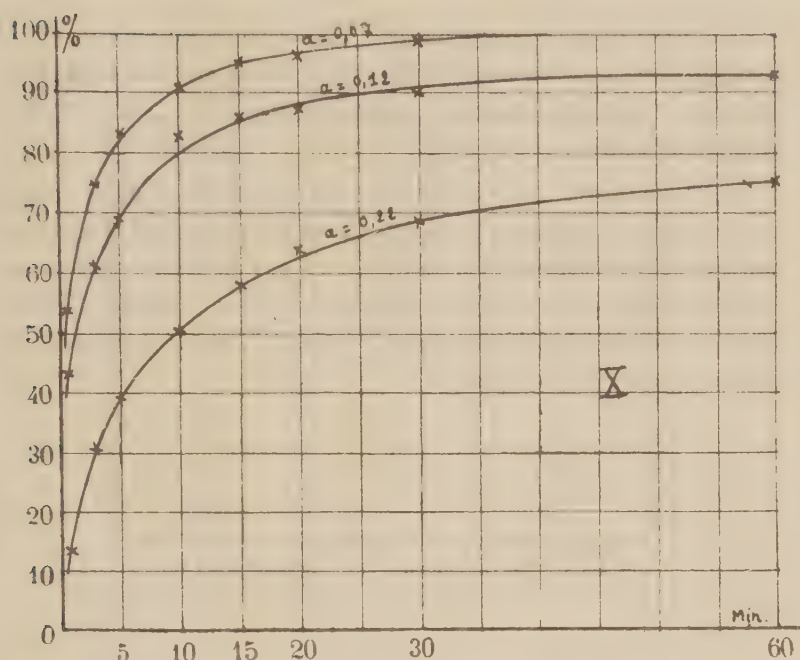


Fig. 10. — $0,005 \text{ I}_2 - \alpha \text{ KI} + 0,25 \text{ PO}_4\text{Na}_3$; $\omega = 12^\circ 5$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en fodate.

L'ADDITION D'IODURE RETARDE LA RÉACTION

TABLEAU XXIII

α ($0,005 \text{ I}_2 + 0,22 \text{ KI} + 0,10 \text{ PO}_4\text{Na}_3$); $\omega = 13^\circ 5$

Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE					
	$\alpha = 2$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.166$	$\alpha = 0.125$
1	46	51	40	23	23	15
3	68	72	67	49	41	30
5	77	81	77	62	53	47
10	85	90	87	77	62	57
15	90	93,5	91	85	71	67
20	91	95	93	88	82	78
30	93	96	96	92	87	82
Témoin	98	100	99	100	100	101

Ces expériences sont assez difficiles à interpréter : il semble bien que la vitesse diminue avec la concentration quand α est inférieur à 1 ; mais pour $\alpha = 1$ la vitesse paraît maxima.

Si l'on étudie les variations de la durée τ de demi-réaction pour retrouver l'ordre de la réaction, on n'obtient rien de satisfaisant : il semble que plusieurs réactions d'ordre différent se superposent dont l'une serait d'ordre zéro, donc indépendante de α : l'une ou l'autre prédominerait suivant la valeur de α .

§ 5. — COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE

L'influence de la température est ici encore très sensible : qu'il nous suffise d'indiquer le résultat de deux expériences.

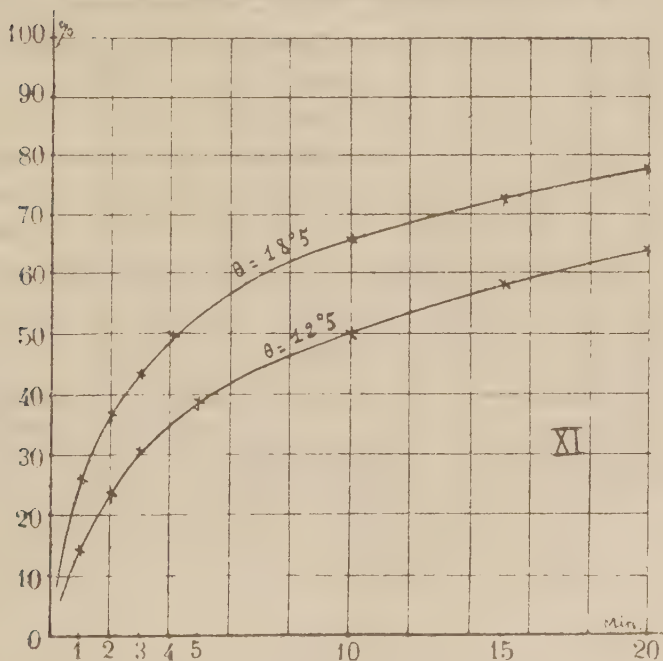
Le système $0,005 \text{ I}_2 + 0,22 \text{ KI} + 0,025 \text{ PO}_4\text{Na}_3$ a été étudié à $12^\circ 5$ et à $18^\circ 5$. La durée de la demi-réaction est de 4 minutes à $12^\circ 5$ et de 10 minutes à $18^\circ 5$. L'intervalle de duplication, ou augmentation de température nécessaire pour faire doubler la vitesse de réaction, est donc environ 5° . Nous n'exprimons pas le coefficient de température sous la forme $\frac{k_0 + 10}{k_0}$, ne connaissant pas l'ordre de la réaction.

La figure montre bien que pour une même valeur de l'ordonnée, les abscisses t sont entre elles à peu près comme 1 et 2.

TABLEAU XXIV (fig. 11)

 $0,005 \text{ I}^2 + 0,22 \text{ KI} + 0,025 \text{ PO}^4\text{Na}^3$; Θ variable

Temps en minutes	Iode % transformé en iodate	
	$\Theta = 12^{\circ}5$	$\Theta = 18^{\circ}5$
1	14	26
2	"	37
3	31	44
4	"	50
5	39	"
10	50	66
15	58	72
20	64	78

Fig. 11. — $0,005 \text{ I}^2 + 0,22 \text{ KI} + 0,025 \text{ PO}^4\text{Na}^3$; Θ variable

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

LA TEMPÉRATURE ACCÉLÈRE LA RÉACTION

§ 6. — CONCLUSION

Tandis que le phosphate bibasique seul paraît sans action sur l'iode, le phosphate tribasique, ajouté en excès à une solution iodo-iodurée, provoque une transformation complète de l'iode en iodate.

La réaction se fait d'autant plus vite que la concentration en phosphate est plus grande : par ce résultat, le phosphate s'écarte de la soude pour se rapprocher du carbonate.

Mais le phosphate PO^4Na^3 n'est qu'un cas particulier du mélange de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ et de NaOH : si on ajoute à une solution de soude des doses croissantes de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, de manière à rester en-deçà de la composition PO^4Na^3 , l'addition du sel n'a guère d'influence sur la marche de la réaction, mais si on dépasse la teneur PO^4Na^3 , l'addition de $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ retarde la réaction.

Ce dernier résultat est difficile à interpréter : il est impossible aussi de fixer l'ordre de cette réaction, ce qui permet de croire que le mécanisme n'est pas simple.

Le rôle de la température est assez grand : la durée de demi-réaction devient deux fois plus courte quand la température s'élève de 5 degrés.

Enfin, dernière particularité, par laquelle le phosphate se rapproche du carbonate et s'éloigne de la soude, l'iodure de potassium joue le rôle de catalyseur *négatif*.

CHAPITRE V

Formation d'iodate par action de la soude sur un excès d'iode.

Nous avons étudié (chap. II) l'action de l'iode sur la soude quand celle-ci est en excès et qu'à une molécule d'iode on oppose plus de deux molécules d'alcali.

Nous nous sommes assuré d'ailleurs que l'iodate apparaît avec la même vitesse quand on remplace la soude par une quantité équivalente de potasse. De nombreuses expériences nous ont permis de voir que l'influence de l'iodure, celle de l'eau, celle de l'alcali demeurent les mêmes : le cation de la base n'intervient donc pas.

Mais les particularités observées en utilisant les alcalis faibles comme le carbonate et le phosphate de soude, nous ont ramené à étudier l'action de l'iode sur la soude, quand cette dernière est en quantité insuffisante, c'est-à-dire si l'on oppose à une molécule d'iode moins de deux molécules d'alcali.

Est-ce que dans ce cas l'influence de la variation de l'alcali se fera sentir dans le même sens ? L'influence de l'iodure sera-t-elle la même sur la vitesse de la réaction ? La réaction elle-même sera-t-elle encore totale ?

§ 1. — GÉNÉRALITÉS

Lorsque la proportion d'alcali est insuffisante, les phénomènes se compliquent un peu : on remarque de suite

par la coloration de la liqueur qu'il reste assez longtemps une quantité notable d'iode libre. Nous pouvons néanmoins doser encore l'iodate par les mêmes méthodes.

En effet iode libre et hypoiodite agissent de la même manière sur As^2O^3 qu'ils transforment en As^2O^5 . Si d'ailleurs par H^2O^2 on transforme l'hypoiodite en iodure, l'iode libre passe aussitôt à l'état d'hypoiodite qui se transforme à son tour. Ainsi il reste finalement l'iodate en présence d'iodure ; il suffit donc d'aciduler une prise d'essai et de doser l'iode libéré pour connaître la teneur en iodate.

D'autre part, comme la quantité d'alcali est inférieure à 2 molécules pour une molécule d'iode, tout l'iode ne peut pas passer à l'état d'iodate. Ainsi dans le mélange $0,005 \text{ I}^2 + 0,08 \text{ NaOH}$, les $4/5$ au plus de l'iode pourront donner lieu à une formation d'iodate suivant l'équation :



Cette proportion même sera-t-elle atteinte ? En d'autres termes, la réaction sera-t-elle intégrale ou s'arrêtera-t-elle au contraire à un moment où il restera encore de l'iode libre en présence d'alcali libre ?

La réaction paraît totale, mais elle présente une dernière phase si lente qu'il est difficile de trancher la question. Du moins, au moment où l'équilibre semble atteint, il reste très peu d'alcali non combiné, et nous n'y avons pas trouvé matière à une mesure précise : l'erreur absolue du dosage est petite, il est vrai, mais l'erreur relative devient énorme.

Provisoirement nous pouvons admettre que dans ce cas encore la réaction est intégrale et se poursuit jusqu'à disparition totale d'alcali libre, jusqu'à ce que le milieu soit sensiblement neutre.

§ 2. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'ALCALI SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'IODATE.

En étudiant les systèmes :



nous avons vu (ch. II) que la dérivée $\frac{dv}{da}$ est négative si $a > 0,02$. Donnons maintenant à a des valeurs inférieures à 0,02.

Voici une première série d'expériences.

TABLEAU XXV



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE		
	$a = 0,020$	$a = 0,015$	$a = 0,010$
5	80	70	50
10	87,5	79	60
15	92	85	65
20	95	88	68
25	95	90	70
30	96	91	71
60	99	95	74

On voit que pour $a < 0,02$, $\frac{dv}{da}$ devient positif ou, en d'autres termes, il existe une certaine concentration alcaline pour laquelle la vitesse de formation de l'iodate passe par un maximum. Ce maximum est atteint quand a prend une valeur voisine de 0,02, comme M. Péchard l'avait déjà indiqué.

Si nous donnons à a des valeurs encore plus petites et

inférieures à 0,010 nous trouvons encore que la vitesse décroît avec a et $\frac{dv}{da}$ reste > 0 (v. tableau XXVI).

TABLEAU XXVI (fig. 12)

0,005 I² + a NaOH + 0,12 KI; $\Theta = 17^{\circ}$

Temps en minutes	IODE % COMBINÉ (IODATE)		ALCALI % COMBINÉ	
	$a = 0.015$	$a = 0.010$	$a = 0.08$	$a = 0.05$
5	69	52	45	34
10	79	58	53	44
15	85	63	58	52
20	88	65	62	55
25	89	69	65	60
30	91	69	65	»
60	94	72	70	65

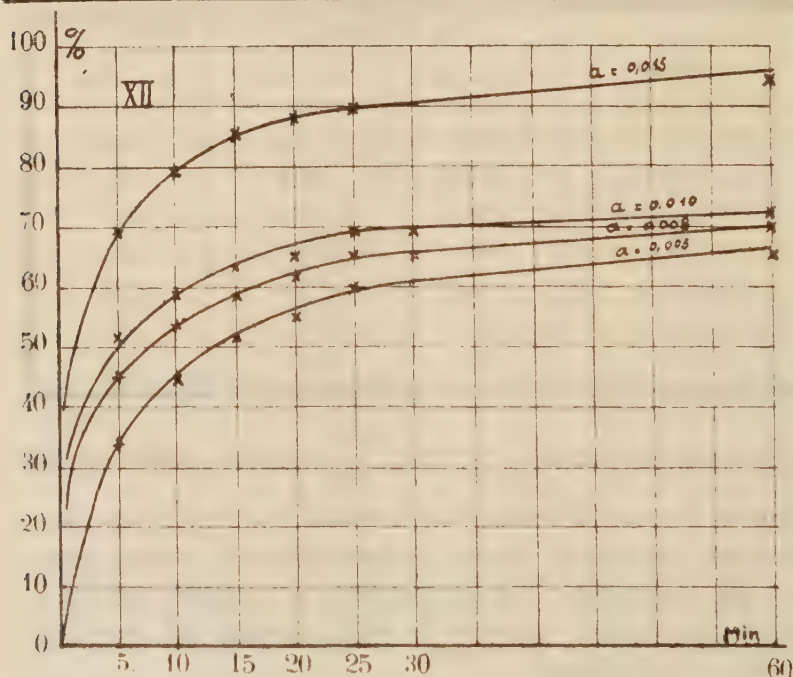


Fig. 12. — 0,005 I² + a NaOH + 0,12 KI; $\Theta = 17^{\circ}$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'ADDITION D'ALCALI ACCÉLÈRE LE PHÉNOMÈNE, SI $a < 0.02$

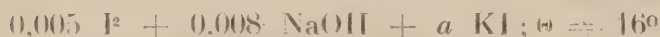
L'allure des courbes ne permet pas de décider si la réaction est intégrale : jamais du reste en mettant en présence iodure et iodate nous n'avons vu, à l'abri de l'acide carbonique, se produire de l'iode libre, et donc la réaction ne semble pas réversible.

§ 3. — INFLUENCE DE L'IODURE

SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'IODATE

L'iodure de potassium, catalyseur positif dans le cas où la soude était en excès, devient catalyseur négatif dans le cas où l'iode est en excès ; nous retrouvons donc le résultat observé avec le carbonate et le phosphate de soude (v. tableau XXVII).

TABLEAU XXVII (fig. 43)



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE (Maximum = 80 %)			
	$a = 0,04$	$a = 0,07$	$a = 0,12$	$a = 0,22$
5	51	44	34	22
10	58	51	42	30
15	61	55	47	35
20	63	56	48	37
25	63	58	50	47
30	64	58	51	49
60	66	60	55	51

Ces résultats sont vraiment surprenants : en présence d'une forte dose de soude, l'iodure semble favoriser la destruction de l'hypoiodite ; en présence de peu d'alcali, il retarde au contraire sa transformation.

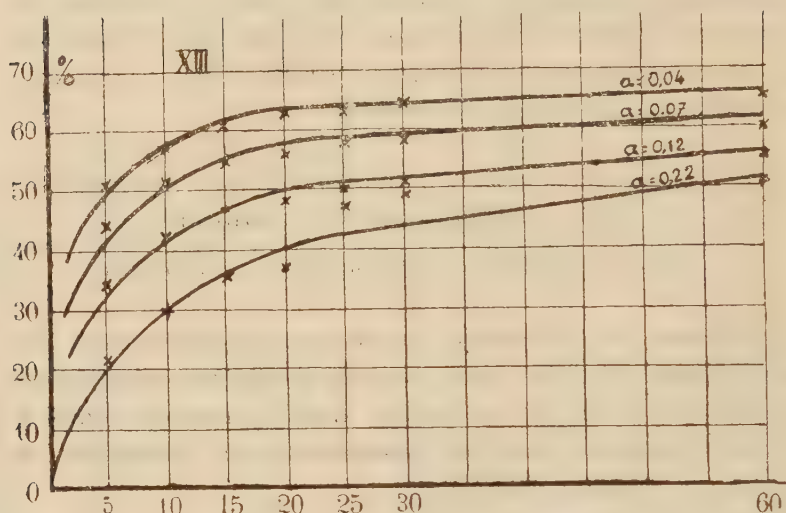


Fig. 13. — $0,005 \text{ I}^2 + 0,008 \text{ NaOH} + \alpha \text{ KI} : \alpha = 16^\circ$

Abscisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

L'IODURE RETARDE LA RÉACTION

§ 4. — INFLUENCE DE L'EAU OU DE LA DILUTION.

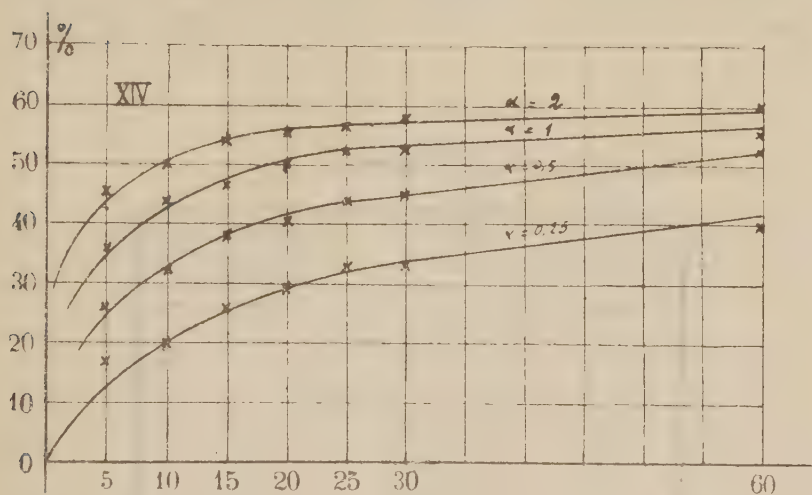
L'eau semble jouer encore cette fois un rôle actif dans la formation de l'iodate : contrairement à ce qu'on observait pour CO_3Na^2 , elle a un effet nettement retardateur.

Voici à ce sujet, une série de quatre expériences bien concluantes (v. tableau XXVIII).

TABLEAU XXVIII (fig. 14)

 α (0,005 I² + 0,008 NaOH + 0,10 KI) ; $\Theta = 16^\circ$

Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE (Maximum = 80 %)			
	$\alpha = 2$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.25$
5	45	35	26	17
10	50	43	32	20
15	54	47	38	26
20	55	50	40	29
25	56	52	43	32
30	58	52	44	33
60	60	55	52	40

Fig. 14. — α [0,005 I² + 0,008 NaOH + 0,10 KI] ; $\Theta = 16^\circ$

Abcisses : temps, en minutes.

Ordonnées : iode % transformé en iodate.

LA DILUTION RETARDE

§ 5. — TERME DÉ LA RÉACTION

Les courbes montent très rapidement au début, puis elle tendent assez brusquement vers l'horizontale; il semble donc que l'on doive aboutir à un équilibre.

Pour trancher la question, nous avons étudié à nouveau l'influence de l'iodate, introduit dès le début de l'expérience. Le résultat a confirmé nos prévisions : pour une dose d'alcali suffisamment grande, ce sel n'a aucune influence; le système : $0,005 \text{ I}^2 + 0,12 \text{ KI} + 0,10 \text{ KOH} + a \text{ IO}_3\text{K}$, à 15° fournit une valeur de τ (durée de la demi-réaction) comprise entre quatre à cinq minutes pour $a = 0$, $a = 0,02$; $a = 0,05$.

Mais quand la dose d'alcali est suffisamment faible, l'iodate par sa présence retarde la réaction (V. Tableau XXIX).

TABLEAU XXIX

$0,005 \text{ I}^2 + 0,12 \text{ KI} + 0,01 \text{ KOH} + a \text{ IO}_3\text{K}$; $\theta = 15^\circ$

Temps en minutes	Iode % transformé en iodate	
	$a = 0$	$a = 0,05$
2	28	19
5	44	32
10	54	40
15	58	46
20	60	50
25	62	53
30	63	54
60	65	57

L'influence de IO_3K est déjà nette pour $a = 0,05$. Il n'est guère possible de dissoudre une plus grande quan-

tité de ce sel, mais cette expérience confirme que la réaction aboutit à un équilibre, quoique les dosages ne permettent guère de déceler de l'iode libre après quelques jours. Sammet (1), par la méthode des conductibilités, a trouvé pour la valeur de la constante d'équilibre :

$$\frac{(I_2)^3 (OH)^6}{(I_1)^6 (IO_3)^3} = 3,6 \cdot 10^{-38}$$
, ce qui revient bien à dire que la quantité d'iode libre est pratiquement négligeable vis-à-vis des quantités d'iodure et d'iodate.

Le même auteur a déterminé à 25° :

$$\frac{(HI)^6 (IO_3)^3 (I)^3}{(I_2)^3} = 2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-45}.$$

D'après cette formule une *très faible* quantité d'acide suffit à libérer pratiquement tout l'iode d'un mélange d'iodure et d'iodate fait suivant les proportions $IO_3^K + 5 KI$.

§ 6. — CONCLUSION

La vitesse de formation de l'iodate par action de l'iode sur la soude passe par un maximum, qui correspond à peu près à la dose de deux molécules de soude pour un atome d'iode. Pour les valeurs de la concentration alcaline inférieures à cette valeur optima, la *vitesse décroît quand la teneur en iodure croît*, contrairement à ce qu'on observait quand l'alcali était en excès : nous n'avons pas trouvé d'explication à ce contraste.

La transformation en iodate n'est plus absolument totale, car si on introduit ce sel dès le début d'une expérience, on provoque un retard notable; on peut néanmoins, en pratique, la considérer comme totale.

Il ne saurait être question d'établir l'ordre de la réaction

(1) SAMMET, (Z. f. phys. Ch., 1905, t. 53, p. 644)

puisque'elle est incomplète ; mais en examinant les durées τ de demi-réaction pour des dilutions variables, on constate que l'addition d'eau retarde considérablement la marche du phénomène : τ est sensiblement proportionnel à la dilution, comme pour les réactions bimoléculaires.

*
* *
*

Le tableau suivant résume les principaux résultats obtenus précédemment.

	NATURE DE L'ALCALI	INFLUENCE SUR LA VITESSE			Coefficient de température	Intervalle de duplication
		Les ions OH	H ₂ O	KI		
ch. II	Soude en excès...	retardent	retarde	accélère	2	10°
ch. V	Soude en quantité insuffisante...	accélèrent	retarde	retarde		5° (1)
ch. III	Carbonate de soude	accélèrent	accélère	retarde	énorme	1°66
ch. IV	Phosphate tribasique	accélèrent	?	retarde	4	5°

(1) Nous avons cru pouvoir omettre le détail des expériences qui nous ont conduit à ce chiffre.

CHAPITRE VI

A la recherche de l'iodite

La décoloration si rapide de l'iode par les alcalis et l'apparition si lente de l'iodate, comme l'ont montré toutes les mesures précédentes, prouvent à l'évidence qu'il existe au moins un intermédiaire entre l'iode et l'iodate. N'en existe-t-il pas plusieurs ?

Rappelons d'abord ce qu'il en est pour le chlore et le brome.

L'action du chlore sur les alcalis donne successivement hypochlorite, chlorite, chlorate, perchlorate. Généralement on croit que l'on n'obtient pas de chlorite et on doit préparer ce dernier par action de ClO_2 sur KOH pour l'obtenir concentré. M. Clarens a montré (1) que quand le chlore agit sur les alcalis il se produit d'abord de l'hypochlorite. Ce sel s'oxyde immédiatement en partie et donne une certaine quantité de chlorite qui disparaît à mesure que la teneur en hypochlorite de la solution augmente.

Si donc on ne peut pas préparer de chlorite par action de chlore sur les alcalis, c'est parce que le chlorite est oxydé par l'hypochlorite présent simultanément.

Le même auteur a étudié l'évolution des solutions alcalines de brome. Nous voulons résumer assez longuement son travail très intéressant.

La stabilité des sels oxyhalogénés croît avec la teneur en oxygène : en passant successivement de ClOM à ClO^2M , ClO^3M , ClO^4M , l'énergie libre diminue et la stabilité croît à chaque passage.

Par analogie, on peut croire que le bromite sera plus stable que l'hypobromite, et que sa stabilité sera de l'ordre de celle de l'hypochlorite.

(1) M. CLARENS, Thèse Fac. Sc. Toulouse, 1913.

Les hypobromites réagissent rapidement sur l'urée, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, tandis que les hypochlorites n'ont qu'une action très lente ; il est donc probable que le bromite agira aussi plus lentement que l'hypobromite.

M. Clarens a préparé l'hypobromite de deux manières. Pour favoriser le plus possible la *conservation* de l'hypobromite déjà formé et éviter l'action peroxydante du brome, il place dans un exsiccateur une capsule renfermant du brome à côté d'un récipient contenant de la potasse, et obtient ainsi de l'hypobromite seul. Cette solution alcaline réagit vivement sur l'urée et conserve ensuite un pouvoir oxydant très faible qui est le même vis-à-vis de As^2O^3 alcalin et As^2O^3 acide et qu'il faut attribuer à une petite dose de bromate.

Pour favoriser au contraire l'*évolution* de l'hypobromite, il place, dans une deuxième expérience, le brome au fond d'une éprouvette et verse au-dessus de lui le liquide alcalin. On obtient cette fois un liquide qui réagit aussi sur l'urée, mais qui conserve encore, après cette action, une odeur agréable et un pouvoir oxydant appréciable. De plus, ce pouvoir oxydant n'est pas le même vis-à-vis de As^2O^3 alcalin que vis-à-vis de As^2O^3 acide. Il existe donc vraisemblablement ici, outre BrOM et BrO^3M , un autre composé qui n'agit pas sur l'urée et les sels ammoniacaux, du moins immédiatement, mais qui est réduit par les solutions alcalines d' As^2O^3 à froid ; ce corps est différent du bromate qui n'est réduit qu'en milieu acide et à chaud.

Ayant ainsi établi sa présence probable, M. Clarens a cherché à vérifier la composition exacte du bromite.

Le mélange, préparé comme il vient d'être dit, est débarrassé d'hypobromite par l'urée et de bromure par l'azotate d'argent.

Après filtration de l'hydrate d'argent en excès, on détermine le pouvoir oxydant par As^2O^3 en milieu alcalin

à froid, et, sur une autre prise, par As^2O^3 acide à chaud. On connaît ainsi l'oxygène du bromite et celui du bromate. Il suffit de mesurer ensuite le brome total à l'état de bromure, après la calcination du mélange bromite + bromate, par la méthode Volhard, et on obtient par différence le brome du bromite supposé ; on trouve bien, selon la formule BrO^2M un atome de brome pour deux atomes d'oxygène.

L'existence d'un bromite étant ainsi établie, quoique ce sel ne puisse être isolé, M Clarens a voulu savoir comment il se détruit, et il nous paraît utile de reproduire son raisonnement.

Il admet d'abord la réaction initiale :



puis, au fur et à mesure que le bromite s'accumule, on peut avoir $\text{BrOK} + \text{BrO}^2\text{K} = \text{BrO}^3\text{K} + \text{KBr} \quad (2).$



Laquelle de ces deux équations correspond le mieux aux faits ?

Pour le voir, on dose à divers moments le bromite présent et on voit que la concentration de ce sel passe par un maximum, ce qu'on peut interpréter de la manière suivante : d'abord la réaction (1) l'emporte et la concentration en bromite croît, puis la réaction (1) se ralentit, et, la réaction (2) ou (3) s'accélégrant, on arrive au maximum. Finalement, dans une troisième période le bromite se détruit plus vite qu'il ne se forme, et sa concentration diminue.

Si on désigne par H et par B les concentrations respectives en hypobromite et bromite, par φ_1 φ_2 et φ_3 les vitesses des réactions (1), (2) et (3)

on peut écrire $\varphi_1 = m\text{H}^2$

$$\varphi_2 = n \text{ H.B.}$$

$$\varphi_3 = n' \text{ B}^3.$$

Quand le maximum est atteint, si la réaction (2) traduit les faits, on doit avoir $\nu_1 = \nu_2$,

$$\text{ou } \frac{H}{B} = \frac{n}{m} = K.$$

Si c'est la réaction (3) au contraire qui représente le mieux la réalité, on aura au moment du maximum :

$$\nu_1 = \nu_3 ;$$

$$\text{ou } \frac{H^2}{B^3} = \frac{n'}{m} = K'.$$

Est-ce pour K ou pour K' que l'on obtient la meilleure constance ? De ses diverses expériences, M. Clarens a pu conclure à la constance de K. Néanmoins, vu la perturbation de certains chiffres, il paraît vraisemblable que la réaction (3) se réalise aussi pour une faible part.

Cet exemple montre nettement combien il peut être utile de suivre en détail les vitesses des réactions pour comprendre leur mécanisme. Nous avons espéré être assez heureux pour pouvoir démontrer de même l'existence simultanée de l'iodite et de l'hypoiodite.

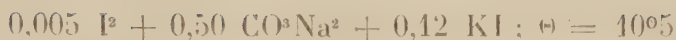
Le problème est de trouver un réactif qui puisse détruire l'un des termes en respectant l'autre. Nous avons d'abord comparé l'eau oxygénée et l'anhydride arsénieux à ce point de vue.

Nous avons toujours constaté, aux erreurs d'expériences près, que ces deux réactifs s'attaquaient aux mêmes corps. A supposer qu'il nous soit arrivé de les opposer à un mélange d'iodite et d'hypoiodite, ce dont nous n'avons aucune preuve, ils ont dû réagir tous deux sur les deux sels de la même façon : aussi n'avons-nous pu constater l'existence de ces deux termes dans nos liqueurs.

Voici par exemple une de nos expériences.

Le système $0,005 \text{ I}^2 + 0,50 \text{ CO}_3\text{Na}^2 + 0,12 \text{ KI}$ a été traité séparément par H_2O_2 et par As_2O_3 , et nous avons déterminé la dose d'iodate persistant dans les deux cas.

TABLEAU XXX



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE	
	d'après traitement par As^2O^3	d'après traitement par H^2O^2
5	15,5	16
10	25	25
20	37	38
30	42	43
60	55	56
120	65	67

Ce système, à cause de son évolution lente, nous paraissait pouvoir contenir de l'iodite.

Après ces insuccès, nous avons étudié l'action de l'urée, puis celle des sels ammoniacaux qui avaient réussi à M. Clarens.

L'urée n'est presque pas touchée par l'iode ni par ses composés oxygénés. Elle ralentit cependant d'une manière sensible leur transformation, comme le montrent les expériences suivantes (v. tableau XXXI).

TABLEAU XXXI



Temps en minutes	IODE % TRANSFORMÉ EN IODATE	
	$a = 0$	$a = 0.10$
1	8	8
3	20	10
5	28	14
10	42	21
20	57	35
30	67	46
Témoin	100	95

On voit que l'urée s'oxyde très légèrement aux dépens de l'iode, puisque la prise témoin acidulée n'accuse que 95 % de l'iode, mis en expérience; mais il est à noter que cette action est bien moins vive que dans le cas du brome en milieu alcalin.

L'emploi des sels ammoniacaux ne nous ayant pas donné de meilleurs résultats que celui de l'urée, nous n'avons pas pu démontrer l'existence de l'iodite.

* * *

Pour clore cette première partie de notre étude, nous résumerons en un tableau l'action des principaux réactifs sur les sels oxyhalogénés du potassium.

	H ² O ²	Urée	As ² O ³ alcalin	As ² O ³ acide	CO ²	CH ³ CO ² H	HCl à froid
ClOK	---	()	---	---	+	+	---
BrOK	+	---	---	---	---	---	+
IOK	---	()	---	---	---	---	+
ClO ² K	+	()	()	()	---	---	---
BrO ² K	---	()	---	---	---	---	---
IO ² K	+	()	+	+	+	+	---
ClO ³ K	()	()	()	Réaction lente	()	()	Réaction lente
BrO ³ K ⁽³⁾	()	()	()	---	()	()	Réaction lente
IO ³ K	()	()	()	+	()	()	()
ClO ³ K + KCl	()	()	()	()	()	()	Réaction lente
BrO ³ K + KBr	()	()	()	+	()	O(1)	+
IO ³ K + KI	()	()	()	---	---	---	---

+ Indique une réaction rapide et complète; () indique une réaction nulle ou très lente.

1) TALON dit (p. 42) que l'acide acétique se comporte à ce point de vue comme l'acide chlorhydrique.

2) Réaction inédite.

3) Le bromate, contrairement au chlorate et à l'iodate, est réduit par le pyrophosphate ferreux (A. JOB et CLARENS, *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 930, 1905).

Dans ce tableau figurent de nombreuses données classiques : sa lecture suggère pourtant quelques remarques.

1^o Les résultats relatifs au bromite sont dus à M. Clarens.

2^o L'action de l'acide acétique à froid sur les bromates en présence de bromure, et a fortiori sur les bromates seuls, est nulle contrairement à ce qu'a trouvé Talon.

3^o Rupp (1) a basé un procédé pour doser un mélange de bromate et d'iodate sur l'action de HCl : vis-à-vis de cet acide l'iodate reste inaltéré alors que le bromate donne lieu à l'équation :



L'iodate est donc plus stable que le bromate, et ceci est d'autant plus important que la stabilité des composés moins riches en oxygène va d'ordinaire en décroissant quand on passe du chlore au brome, du brome à l'iode.

4^o L'anhydride arsénieux en milieu chlorhydrique est oxydé par les bromates et les iodates, mais non par les chlorates.

L'acide chlorhydrique seul n'agit pas sur l'iodate ; As_2O_3 en milieu neutre ou alcalin est aussi sans action ; mais le mélange des deux réactifs $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$ se montre très actif (2).

C'est un cas typique de réaction couplée ; on assiste à une libération abondante d'iode, hors de proportion avec la quantité d' As_2O_3 présente. On s'en rend compte aisément.

(1) Rupp, *Zeits. f. Anal. Ch.* (1916), t. 57, p. 19.

(2) On sait que l'anhydride sulfureux se comporte comme As_2O_3 : une solution d'iodate, additionnée d'acide chlorhydrique et d'empois d'amidon bleuit par le gaz sulfureux.

ment si on ajoute CO^3NaH pour neutraliser la liqueur et favoriser la réaction :



L'iode libéré est loin d'être absorbé en totalité.

Cette action intéressante de l'anhydride arsénieuse, que nous croyons être le premier à signaler, est à rapprocher de celle que nous observerons plus loin en présence de cobalt et de glycérine.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE

DEUXIÈME PARTIE

L'étude détaillée des solutions alcalines d'iode nous a permis d'interpréter mieux plusieurs réactions, utilisées pour des dosages, et nous a suggéré quelques recherches nouvelles : ce sera l'objet de cette deuxième partie.

CHAPITRE I

Un réactif sensible du magnésium

§ 1. — LA RÉACTION DE SCHLAGDENHAUFEN

En 1878 (1) Schlagdenhaufen publiait un procédé de recherche de la magnésie, basé sur l'emploi de l'hypoiodite de soude. Il préparait ce réactif en dissolvant de l'iode dans de la soude à 2 % jusqu'à ce que le liquide prît une belle coloration jaune d'or.

En ajoutant quelques gouttes de ce réactif à une solution de sel magnésien, il obtenait soit une coloration rougeâtre, soit un précipité brun-rouge, selon la teneur en magnésie de la solution. La réaction est spéciale au magnésium.

En 1906, M. Grimbert (2) a proposé une modification à

(1) *J. Ph. et Ch.* (4), t. XXVII, p. 375 (1878).

(2) *J. Ph. et Ch.* (6), t. XXVIII, p. 237 (1906).

ce mode opératoire ; il verse dans la solution magnésienne d'abord de l'iodure de potassium, puis goutte à goutte un hypochlorite. L'avantage est évident : en somme l'hypochlorite libère de l'iode, et on forme ainsi l'hypoiodite en présence du sel de magnésium lui-même, de sorte que le réactif n'a pas le temps de se transformer avant son emploi : mais l'hypochlorite doit être ajouté avec précaution parce qu'un excès fait disparaître le précipité.

M. Bellier (1) préfère ajouter d'abord au sel magnésien une solution d'iode dans l'iodure de potassium, puis de la soude étendue goutte à goutte. Il obtient ainsi une sensibilité plus grande, qui peut aller jusqu'à déceler 0 gr. 05 de métal par litre. A cette dilution, on n'obtient plus de précipité, mais simplement une coloration jaune-brun rougeâtre, peu foncée. Naturellement les acides empêchent la réaction. Elle est empêchée aussi par les alcalis en excès, et par les sels ammoniacaux.

Denigès (2) propose de remplacer l'hypochlorite de Grimbert par de l'hypobromite. Il indique aussi que le précipité peut disparaître quand on verse trop vite un excès de réactif.

Il paraît bien évident d'abord que ces divers modes opératoires reviennent en principe au même ; dans tous les cas, c'est l'hypoiodite qui est l'élément nécessaire et actif ; seule la façon de le produire varie.

Après avoir vérifié la sensibilité du réactif, nous avons voulu étendre la réaction au cas où on remplace la soude par le carbonate de soude ou par le phosphate trisodique, et en même temps reconnaître le rôle d'un excès d'iodure de potassium, puisque ce sel s'est montré si influent sur la stabilité des solutions alcalines d'iode.

(1) BELLIER, *J. Ph. et Ch.* (1906), (6) t. XXIII, p. 378

(2) DENIGÈS, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux* (1906), p. 225. — Cf. *Précis de Chimie analytique*, 5^e édition, p. 111, chez Maloine, à Paris (1920).

On prépare trois solutions: A, B et C.

A renferme 5‰ de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soit à peu près 5‰ de Mg.

B. 0,5‰ » » » 0,5‰ » »

C. 0,05‰ » » » 0,05‰ » »

Chaque essai est fait en mélangeant 2 cc. de liqueur A, B ou C avec 2 cc. de réactif.

Le réactif s'obtient en ajoutant à 1 cc. d'iode N/10 des doses variées d'alcalis divers et en complétant à 10 cc. par de l'eau distillée. Il faut évidemment l'utiliser de suite.

Voici quelques résultats :

Nature du réactif	Solution A	Solution B	Solution C
0cc.4 NaOH N.	Pr. brun	Pr. brun	Col. jaune
1d.+2cc. KI N.	Pr. brun	Pr. brun	O
2cc. NaOH N. + 2cc. KI N.	Pr. brun	Léger ppté brun	Coloration jaune
1cc.5 NaOH N. + 2cc. KI N.	Pr. brun	Léger ppté	()
2cc. CO_3Na^2 N. (Réactif coloré)	Coloration due au réact.	Pas de ppté	Pas de ppté
2cc. CO_3Na^2 N. + 2cc. KI N. (Réactif coloré)	Color. plus foncée Pas de ppté	Pas de ppté	Pas de ppté
12cc. CO_3Na^2 N. (Réactif incolore)	Pr. blanc	()	()
id. + 2cc. KI N (Réactif coloré)	Pr. blanc	()	()
0cc.7 NaOH N + 0cc. 4 $\text{PO}_4\text{Na}^2\text{H}$	Pr. jaune	Pr. blanc	()
2 cc. NaOH N. + 0cc.4 $\text{PO}_4\text{Na}^2\text{H}$ N. (Réactif incolore)	Pr. jaune-br.	Pr. blanc	()

L'examen de ce tableau appelle les remarques suivantes :

1^o Le précipité rouge ne se forme pas si on remplace la soude par le carbonate de soude. La raison en est sans doute que le corps actif - l'hypoiodite supposé - n'existe pas du tout ou n'existe pas en assez grande quantité. C'est une nouvelle différence à ajouter à celles que nous avons déjà signalées entre le mode d'action de la soude et celui du carbonate de soude sur l'iode.

2^o La réaction est plus sensible, si on augmente la dose de soude et si on diminue la concentration de l'iodure.

Ce fait s'accorde bien avec cet autre que la solution d'iode évolue d'autant plus vite qu'il y a plus de soude et moins d'iodure. Le corps intermédiaire qui se transforme en iodate existe donc dès le début en grande quantité : le potentiel oxydant est plus élevé et la sensibilité du réactif en est plus grande.

3^o En présence de phosphate de soude, on obtient avec la solution A un précipité jaune-brun alors que le réactif est incolore ; la solution B fournit un précipité *blanc* et la solution C n'en fournit aucun. La réaction peut donc encore se produire, mais elle est moins sensible que si on emploie la soude seule.

§ 2. COMPOSITION DU PRÉCIPITÉ

MM. Belier et Grimbart ont préparé des quantités importantes du précipité iodo-magnésien brun et ont essayé de l'analyser après lavage et dessiccation.

Non seulement ce corps se dissout un peu quand on le lave - et donc il ne saurait être question de l'utiliser pour un dosage pondéral du magnésium - , mais même il paraît se détruire, et les auteurs n'ont pu lui trouver une composition constante.

Au lieu d'analyser le corps lui-même, nous avons pu

vérifier d'une manière plus rapide, quoique indirecte, qu'il n'a pas de teneur définie. Voici notre mode opératoire : on ajoute, à 4 cc. d'iode N/10, 10 cc. de sulfate de magnésie à 5 %, puis 0 cc.5 de soude normale : on obtient le précipité coloré que l'on filtre. Le filtrat incolore étant acidulé, l'iode qu'il contient est libéré : cet iode correspond à 30 cc. d'hyposulfite N/100. On dose par ailleurs à l'état de pyrophosphate le magnésium contenu dans le filtrat : soit 218 milligrammes ($P^2O^7 Mg^3$)

Il est facile d'en déduire que le précipité renferme environ 5 atomes de magnésium pour 3 atomes d'iode, tandis qu'il renfermerait 5 Mg pour 10 I si le précipité répondait à la formule $(IO)^2 Mg$.

Nous avons répété cette expérience un très grand nombre de fois en variant les doses respectives de Mg, NaOH, I, et nous avons constaté toujours la même réalité ; le corps brun est trop riche en magnésium pour être un hypoiodite. Il n'a pas de composition bien définie et paraît être, comme Belier l'a indiqué, un mélange de magnésie et d'un composé iodé. Peut-être même n'est-ce qu'une simple teinture de la magnésie par l'iode. La limite de sensibilité de la réaction étant à peu de chose près celle de la solubilité de la magnésie, la teinture aurait pour effet de rendre plus visible la magnésie précipitée par l'alcali.

§ 3. — CONCLUSION

Cette propriété des sels de magnésium permet d'en déceler une quantité assez faible, même en présence de calcium, baryum ou strontium. La réaction n'est pas plus sensible que celle du phosphate ammoniaco-magnésien, mais elle a l'avantage de donner un précipité coloré bien visible, et de pouvoir s'effectuer avant l'élimination des métaux alcalino-terreux.

M. Denigès (1) a communiqué récemment à l'Académie une application du réactif de Schlagdenhaufen au dosage du magnésium dans l'eau de mer ; avec une seule goutte d'eau, cet auteur, opérant par comparaison avec des tubes étalons de richesse en magnésium connue, a pu vérifier avec une certaine approximation la teneur en magnésium des eaux des divers océans.

(1) DENIGÈS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 175, p. 206 (1922).

CHAPITRE II

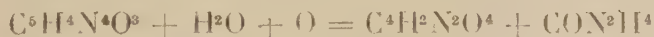
Le dosage de l'acide urique par l'iode

Les médecins savent que l'urine absorbe une quantité assez grande d'iode parce qu'elle contient plusieurs principes oxydables, mais à cause de cette variété de produits les essais faits sur les urines au moyen de l'iode deviennent quelque peu illusoires : l'*indice d'iode* obtenu dépend d'un trop grand nombre de variables pour qu'on puisse en tirer des conclusions précises.

De tous les corps contenus dans l'urine et sensibles à l'action de l'iode, le plus important est l'acide urique, tant par sa concentration que par son aptitude à réagir.

Hardy (1) a montré que l'acide urique, à la température ordinaire, peut donner avec l'iode divers produits d'addition complexes ; mais pour que ce corps s'oxyde réellement, il faut que la réaction se fasse en milieu alcalin.

Alors une molécule d'acide urique se dédoublerait en alloxane et urée, suivant :



Si, en particulier, l'atome d'oxygène provient de deux atomes d'iode, on voit que 168 gr. d'acide urique correspondent à 254 gr. d'iode.

Plusieurs auteurs ont discuté les conditions à réaliser pour que l'on puisse obtenir des résultats certains.

(1) HARDY, *Bull. Soc. Chim.* t. I, p. 445 (1864).

Puisqu'on ne peut songer à verser directement la liqueur titrée d'iode dans l'urine, il faut isoler l'acide urique.

RONCHÈSE (1) conseille de faire une précipitation à l'état d'urate d'ammoniaque, par un mélange de $\text{AzH}^4\text{OH} + \text{AzH}^4\text{Cl}$.

Le précipité, recueilli sur filtre et lavé, est dissous dans l'acide acétique dilué, ajouté modérément. On sature la solution obtenue par le bicarbonate de potasse ou le borax (2), et on y verse ensuite la liqueur titrée d'iode jusqu'à coloration. Le virage est assez net, surtout en présence d'empois d'amidon.

L'auteur constate qu'une décoloration se produit toujours peu de temps après le virage ; elle n'est pas due à l'acide urique, mais à une réaction secondaire.

Nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas moyen de perfectionner ce mode opératoire. Il est à craindre en effet que si l'affusion d'iode se fait trop vite, la quantité consommée ne devienne trop grande à cause de l'alcalinité du milieu. Ne serait-il pas commode de faire réagir l'acide urique sur un excès d'iode, en présence d'alcali, et de doser ensuite l'excès d'iode après avoir acidulé ?

En faisant cet essai nous avons observé *un fait remarquable*. On dissout 0 gr. 100 d'acide urique dans 10 cc. de soude normale, on amène le volume à 50 cc. et on ajoute 50 cc. d'iode décimormal. Dans ces conditions, l'acide urique se trouve attaqué. Prélevons une prise de 10 cc., acidulons-la 1 min. après l'addition de réactif oxydant, et dosons l'iode libéré, au moyen d'hyposulfite centinormal : cet iode existait, pensions-nous, à l'état d'hypoiodite et d'iodate et nous devions en retrouver de moins en moins. Or l'expérience fournit des résultats absolument contraires.

(1) RONCHÈSE, *J. Ph. et Ch.* (6), t. XXXIII, p. 336 (1906).

(2) RONCHÈSE préconise le mélange des 2 sels, mais le bicarbonate seul suffit. Il semble pourtant que l'acide borique influe sur la solubilité de l'acide urique (*V. Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 24 (1923), p. 199).

Voici les chiffres de trois expériences :

Temps en minutes	Nombre de cc. d'hyposulfite centinormal		
2	29,1	29,8	
5	30,6	31,3	33,5
10	32,5	33,4	35,3
15	33,9	34,6	»
20	34,8	35,5	»
30	35,7	36,5	37,1
40	36,4	37,1	»
60	36,8	37,6	37,4
24 heures	»	»	37,1

On assiste donc à un fait singulier (1) et unique en son genre : en général, l'oxydation d'un corps se produit lentement, mais croît avec le temps, et la quantité d'iode libérable va diminuant ; nous en verrons plus loin un exemple typique avec les sucres. Ici par contre l'oxydation recule quand le temps augmente. Cela n'est évidemment qu'une apparence et voici une explication vraisemblable de cette anomalie : il se forme d'abord un composé d'iode, qui ne lâche pas ce métalloïde quand on détruit, par un acide, l'iodate et les autres sels moins riches en oxygène ; ce composé toutefois se détruit spontanément au cours de la réaction, de sorte que l'iode passe alors à un nouvel état, où il redevient décelable quand on acidule. Il est bien difficile de dire quel est ce composé ; si nombreux sont les termes de l'oxydation de l'acide urique. Les auteurs ont pu y caractériser, non seulement l'alloxane, l'allantoïne et l'urée, mais aussi l'alloxantine, l'hydantoïne, le glycocolle et les acides carbonique, oxalique, hydantoïque, dialurique, barbiturique, oxalurique, parabanique.

(1) Signaté déjà par KREIDL (*Monatshefte für Chemie* (1892), t. 14, p. 109).

N'ayant pas tous ces corps à notre disposition, nous avons du moins étudié comment se comportent l'urée, l'alloxane et l'allantoïne dans des conditions analogues.

1° On dissout 0 gr. 300 d'urée dans un peu de soude, on complète le volume à 90 cc., puis on fait agir 10 cc. d'iode N/10: on prélève 10 cc. du mélange, on acidule et titre par le thiosulfate N/100 : il faut employer 10 cc. de liqueur titrée. Donc l'urée *n'a point absorbé l'iode*. Ce résultat est d'autant plus important que le brome en milieu alcalin oxyde très bien l'urée.

2° L'alloxane au contraire peut réagir sur l'iode ; 100 milligr. de ce corps, dissous dans 5 cc. de soude normale sont amenés à 90 cc., puis on y verse 10 cc. d'iode N/10.

Des prises d'essai de 10 cc. sont acidulées et l'iode libéré dosé par l'hypo N/100. Il a fallu verser :

Après 5 minutes, 4 cc. 85 de liqueur titrée.

» 10 » 4 cc. 75 de » titrée.

» 20 » 4 cc. 7 de » titrée.

» 18 heures, 4 cc. 2 de » titrée.

On aurait dû verser 10 cc. si l'alloxane n'était pas attaquée. L'iode consommé est de 0 atome 8 par molécule d'alloxane. Sans doute, dans d'autres conditions, avec un réactif plus abondant ou plus énergique, pourrait-on pousser l'attaque plus loin. Du moins, constatons que l'oxydation, loin de rétrograder, se continue lentement, et donc l'alloxane ne nous fournit pas l'explication de l'anomalie constatée plus haut.

3° L'allantoïne, quoique possédant une structure plus compliquée que l'alloxane, se montre plus résistante qu'elle à l'action de l'iode. 100 milligr. d'allantoïne, dissous dans 5 cc. de soude normale, amenés à un volume de 90 cc. sont traités par 10 cc. d'iode N/10 et des prises d'essai de 10 cc. sont acidulées et dosées à l'hyposulfite.

Voici les chiffres obtenus :

Après 3 minutes, 10 cc. 05.

» 5 » 9 cc. 9.

» 15 » 9 cc. 55.

» 30 » 9 cc. 10.

» 45 » 8 cc. 7.

» 60 » 8 cc. 4.

» 75 » 8 cc. 2.

» 17 heures, 8 cc. 1.

L'oxydation est, on le voit, très lente, mais ne fait que s'amplifier avec le temps.

Il ne nous a pas été possible de développer nos recherches sur ce point important qui reste à expliquer.

*
* *

Il nous plaît de citer ici une remarque faite sur un sujet analogue par un de nos maîtres : M. H. Caron (1). Le Docteur Pizzorno (2) avait indiqué un procédé de dosage de l'acide urique dans l'urine : clarifier l'urine par la chaleur, la filtrer, après refroidissement, sur du noir animal pour la décolorer le plus possible, puis ajouter à 100 cc. d'urine ainsi clarifiée et décolorée 50 cc. d'iode N/20 et doser ensuite l'excès d'iode par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon.

M. Caron, en appliquant cette technique, a d'abord constaté que le noir animal, suivant sa qualité et la durée du contact, retient plus ou moins d'acide urique. Il a montré en outre que la quantité d'iode absorbée par l'urine *était plus grande si le contact avec l'iode était plus long.*

C'est donc exactement le contraire de ce que nous avons observé en présence d'un excès de soude. Il nous paraît

(1) H. CARON, *Répertoire de pharmacie*, février 1912.

(2) *Répertoire de pharmacie* (1911), p. 361

très probable que, dans les expériences de M. Caron, la quantité d'iode consommée va en croissant par suite de l'oxydation lente des autres corps qui accompagnent l'acide urique dans l'urine même clarifiée et décolorée, ou qui proviennent de sa destruction.

*
* * *

Nous n'avons pu essayer le dosage de l'acide urique par l'iode en présence de carbonate de soude, parce qu'alors ce corps est insoluble ; la solution d'acide urique dans la soude précipite d'ailleurs si on la fait traverser par un courant de CO_2 .

Par contre, on peut employer au lieu de soude caustique un mélange soude + phosphate de soude : tout se passe alors comme dans le cas de la soude elle-même.

CONCLUSION.

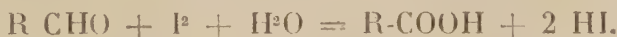
Il résulte de nos observations que le dosage de l'acide urique par l'iode peut donner de bons résultats, à condition que l'on se rende compte exactement de la marche de la réaction. Ronchèse indique qu'il faut laisser les corps en contact pendant 45 minutes : ce temps minimum peut devenir insuffisant si les conditions expérimentales viennent à changer.

CHAPITRE III

Le dosage des sucres aldéhydiques par l'iode

Romijn (1), le premier, a fait des recherches sur la possibilité de doser les sucres par une liqueur titrée d'iode.

Cet auteur mélangeait des solutions sucrées, de l'iode et du borate de soude, et il laissait les substances en contact pendant 18 heures à la température de 25°. En évaluant ensuite l'iode en excès, il reconnut que la quantité de réactif consommé par le sucre variait avec le sucre, la dilution, les proportions de réactif ; il trouva que le glucose, le mannose, le rhamnose, le lactose, tous les sucres aldéhydiques réagissent approximativement suivant la formule :



mais il obtenait des erreurs relatives s'élevant jusqu'à 14 %. C'est à M. Bougault qu'il appartient d'avoir mis au point une méthode vraiment précise et sûre.

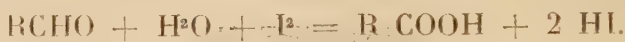
*
* *

M. Bougault (2) a appliqué d'une manière très élégante le réactif *iode + carbonate de soude* au dosage des sucres

(1) ROMIJN, *Zeits für. Anal. chemie*, t. 36, p. 349 (1897).

(2) BOUGAULT, *J. Ph. et Ch.* t. 16, p. 97 (1917).

aldéhydiques. L'équation suivante représente le phénomène :



« La réaction, dit cet auteur, n'est pas instantanée et
 » *est d'autant plus lente que l'alcali employé est plus faible,*
 » *c'est-à-dire que le potentiel oxydant (hypoiodite) du*
 » *réactif est moins élevé (1) ;* la vitesse de la réaction
 » dépend aussi de l'excès d'iode employé.

« Le mélange oxydant le plus convenable pour réaliser
 » cette oxydation dans un but de dosage est le mélange
 » (iode + carbonate de soude). L'expérience montre en
 » outre qu'il est avantageux d'employer une quantité
 » d'iode égale, environ, à trois fois la quantité théori-
 » quement nécessaire à l'oxydation.

« Il faut en effet tenir compte de ce que tout l'iode ne
 » concourt pas à l'oxydation du sucre, une partie est
 » perdue à l'état d'iodate ; d'autre part, avec un excès
 » d'iode suffisant, la variation du potentiel oxydant
 » (hypoïdite) est moins considérable au cours de l'opéra-
 » tion.

« Notons en outre que l'oxydation n'est pas limitée à
 » l'équation écrite plus haut. Il se fait simultanément une
 » autre oxydation d'importance minime au regard de la
 » première, mais non négligeable cependant.

« Nous faisons le mélange suivant : 25 cc. de solution
 » contenant 0.2500 de glucose, 50 cc. de solution d'iode
 » (1 cc. = 0 milligr. 020 d'iode) et 50 cc. de solution de
 » carbonate de soude cristallisé à 15 %.

« Cette solution est répartie par fractions de 25 cc.
 » dans des flacons munis de bouchons de verre, et les
 » titrages sont effectués au bout de 30 min., 60 min., etc...,
 » après acidulation chlorhydrique. Nous employons pour

(1) Nous verrons plus loin qu'il n'est pas complètement légitime d'assimiler la force de l'alcali et le potentiel oxydant.

» plus de précision une solution d'hyposulfite de soude
 » relativement faible, à 10 gr. par litre environ. La quantité
 » d'iode retrouvée à l'hyposulfite, retranchée de la quan-
 » tité d'iode totale de la prise d'essai, donne l'iode employé
 » à l'oxydation ».

Les chiffres obtenus montrent que l'oxydation du glucose dans ces conditions est complète au bout de 30 min.

Mais on constate que l'oxydation progresse ensuite avec une vitesse très petite, et c'est alors l'ensemble des fonctions alcool de la molécule qui est attaqué. Tous les alcools polyatomiques, même non réducteurs, subissent une oxydation du même ordre. Il y a donc lieu de faire subir une correction au résultat obtenu, pour tenir compte de cette réaction parasite, et c'est ce que l'auteur a fait très habilement.

Ainsi, pour l'exemple cité plus haut, il trouve :

	Iode absorbé (milligr.)	Différences
Après 30'	17	
Après 60'	71,4	0,40 pour 30'
Après 120'	72,1	0,70 »
Après 180'	72,7	0,60 »

Les chiffres qui représentent l'oxydation secondaire varient peu (0,8 ; 0,7 ; 0,6 par heure). Il est à croire que pendant la première demi-heure, elle a été un peu plus intense et on peut admettre que $0,40 + \frac{0,40}{5}$ représente la correction à faire. On trouve ainsi 70, ^{mgr}52 pour la réaction principale, et ce chiffre correspond à 0 gr. 2498 de glucose au lieu de 0,2500.

En faisant donc une série de titrages, on peut arriver, d'après les expériences de M. Bougault, à connaître assez exactement la proportion de glucose : il en serait de même pour le maltose, le lactose, le galactose, le mannose et les autres sucres aldéhydiques.

Que se passe-t-il si l'on traite de la même manière les sucres cétoniques ? M. Bougault a constaté qu'il se fait une réaction très faible et lente, de même importance que la réaction secondaire et parasite signalée plus haut.

Voici un exemple de dosage appliqué au lévulose. A 50 cc. de solution, contenant 1 gr. 123 de lévulose hydraté, on ajoute 50 cc. de solution de carbonate de soude cristallisé à 15 % et 50 cc. de solution d'iode. (1 cc. = 0 milligr. 01997 d'iode).

On titre sur 25 cc. après acidulation, et on trouve :

Après	60 minutes,	5,84 milligr. d'iode absorbé.
»	120	» 8,86 »
»	180	» 11,66 »
»	240	» 14,20 »

Le sucre cétonique est donc légèrement attaqué, mais le phénomène est lent et régulier. Il est possible par suite de doser un sucre aldéhydique, même en présence d'un autre sucre réducteur. Quant aux sucres non réducteurs : saccharose, tréhalose, ils se comportent comme les sucres cétoniques.

Néanmoins, il faut reconnaître que l'emploi de cette méthode exige un travail long, à cause du grand nombre de déterminations qu'elle exige. Il serait bien préférable que l'on puisse se contenter d'une seule lecture.

* * *

Recherches personnelles (1). — En employant, au lieu de carbonate de soude, un mélange de carbonate et de bicarbonate, on obtient une réaction moins rapide : l'oxydation aldéhydique dure environ une heure, mais la réaction secondaire est elle-même beaucoup plus lente et on pourrait arriver à la rendre négligeable. C'est ce que nous

(1) H. COLIN et O. LIÉVIN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 403 (1918).

nous sommes efforcé de réaliser en remplaçant le carbonate de soude par un mélange de soude et de phosphate de soude.

Voici le détail d'une de nos expériences.

On prend :

Solution de glucose à 0,9 %,	10 cc.	
Solution d'iode N/10,	30 cc.	
Soude décimorale,	30 cc.	ajoutés simultanément
Phosphate de soude bibasique N/5,	30 cc.	

Ces proportions correspondent à $\text{PO}^4\text{Na}^3 + \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$.

On fait des prises d'essai de 10 cc. que l'on acidule à des moments bien repérés, et on dose par l'hyposulfite centinormal.

Après 5 minutes, on doit verser 20 cc. 7 de liqueur titrée

» 10	»	»	20 cc. 4	»
» 15	»	»	20 cc. 2	»
» 30	»	»	20 cc. 2	»
» 45	»	»	20 cc. 3	»
» 60	»	»	20 cc. 2	»
» 90	»	»	20 cc. 2	»
» 120	»	»	20 cc. 2	»

La réaction est bien achevée après 15 à 20 minutes et l'oxydation parasite est négligeable, mais on peut cependant reconnaître qu'elle subsiste encore, car après 24 heures, le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite tombe à 19,6.

La même expérience, répétée en remplaçant la solution de glucose par de l'eau distillée, donne le nombre 30,3.

Il est donc rigoureusement exact que le glucose a consommé le tiers de l'iode mis en œuvre, ce qui correspond bien à 127 gr. d'iode pour 90 gr. de sucre (1), selon l'équation :



(1) Ceci est contredit par Judd. (*Bioch. Journal*, t. 14, p. 255, 1920).

Nous avons reconnu qu'il en est de même pour le lactose et le maltose, si l'on observe les mêmes proportions.

Par exemple, on prend : Lactose à 1.71 %, 10 cc.

Iode N/10, 30 cc.

NaOH N/10, 30 cc.

$\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ N/5, 30 cc.

On trouve après 5 minutes, 21 cc. 3.

» » 10 » 21 cc.

» » 15 » 21 cc.

» » 30 » 20 cc. 7

» » 45 » 20 cc. 7.

» » 60 » 20 cc. 7.

» » 90 » 20 cc. 7.

» » 120 » 20 cc. 6.

» » 24 heures, 20 cc. 4.

Le mélange $\text{PO}^4\text{Na}^3 + \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ nous paraît donc d'un emploi très avantageux ; il est en outre d'une préparation facile et de bonne conservation.

*
* *
*

Intérêt de la méthode. Application. Il est à peine besoin d'insister sur l'intérêt de cette méthode de dosage. Elle a l'avantage de reposer sur une réaction parfaitement établie, et non sur un phénomène empirique comme le dosage à la liqueur de Fehling. Elle exige des liqueurs moins concentrées que la méthode polarimétrique. Elle peut servir très utilement à reconnaître la pureté d'un sucre, voire à déterminer son poids moléculaire.

Nous en avons fait une application en 1918 sur les extraits de plantes à inuline : topinambour, chicorée, aune.

On sait qu'il est très important, dans les recherches de physiologie végétale sur la genèse et les transformations des hydrates de carbone, de connaître exactement les proportions respectives de glucose et de lévulose présents

dans une liqueur réductrice. Les données du polarimètre combinées avec celles de la liqueur de Fehling permettent de résoudre ce problème à 2 inconnues, mais certaines liqueurs trop étendues ou peu limpides se prêtent mal aux lectures polarimétriques, et en tous cas il est utile de pouvoir contrôler les résultats obtenus.

La méthode à l'iode a alors sa place toute indiquée, et il est plus commode de l'employer que d'utiliser le brome ; celui-ci, en solution aqueuse, oxyde aussi les sucres aldéhydiques en respectant leurs isomères cétoniques, mais la réaction est fort lente et il est difficile dès lors d'en fixer le terme ; d'ailleurs à la longue les sucres cétoniques sont attaqués eux aussi.

L'inconvénient de la méthode à l'iode consiste dans ses nombreuses incompatibilités ; il est tant de corps susceptibles de s'oxyder par l'iode ou de fixer ce métalloïde. En particulier les extraits végétaux doivent être soigneusement débarrassés des substances albuminoïdes, tannins, matières colorantes et de toutes substances étrangères aux sucres et capables de fixer l'iode. Pour cela, il faut déféquer soigneusement tout en évitant l'entraînement possible des sucres par les précipités.

Voici quelques résultats obtenus sur des extraits de plantes à inuline pour lesquelles il est si important de connaître la proportion du glucose : nous indiquons comparativement les valeurs du rapport du glucose au lévulose

$\frac{G}{L}$ calculées d'après les indications du polarimètre et du

dosage par l'iode : Valeur de $\frac{G}{L}$:

<i>Topinambour</i>	d'après le polarimètre	d'après la méthode à l'iode
Tubercules, 15 mai 1918 .	0.32	0.29
» 22 mai 1918 .	0.28	0.32
» 29 mai 1918 .	0.18	0.20
» 29 mai 1918 .	0.15	0.20

Topinambour

	d'après le polarimètre	d'après la méthode à l'iode
Tubercules 22 juin 1918.	0.32	0.30
Plante étiolée (pousses)	2.20	3.10

Chicorée de Magdebourg

Tubercules, 1 ^{re} année, 2 mai 1918	0.20	0.27
» 1 ^{re} année, 8 mai 1918	0.23	0.28
» 1 ^{re} année, 22 mai 1918	0.22	0.29
» 2 ^e année, 30 mai 1918	0.12	0.27
Tige 2 ^e année, 30 mai 1918.	0.70	1.00
Tige 2 ^e année, 30 mai 1918.	0.80	1.00
Feuilles étiolées, 30 mai 1918.	2.00	2.80

On voit que les deux méthodes concordent assez bien : il était important de vérifier par différentes méthodes ce fait curieux que les plantes à inuline étiolées s'enrichissent relativement en glucose (1). Les dosages des sucres à l'iode peuvent donc rendre de réels services : ils paraissent les mieux indiqués pour contrôler les résultats du polarimètre, et quand on emploie des produits purs, les deux méthodes concordent parfaitement.

*
* *

Application à l'étude des produits d'hydrolyse de l'inuline pure. — Nous avons encore utilisé cette méthode pour déterminer la teneur exacte des produits d'hydrolyse de l'inuline. On admettait autrefois (2) que l'inuline se dédouble sous l'influence des acides étendus en fournissant dix parties de lévulose et une partie de glucose. Bourquelot a montré que ce dédoublement se produit aussi sous l'action de l'inulase de *l'Aspergillus niger*.

(1) H. COLIN, L'inuline, *Revue gén. de Botanique* (1919), t. 31, p. 75.

(2) BEHAL, *Traité de Chimie organique*, 2^e éd., t. I, p. 593. Paris 1901.

Récemment Bourquelot et Bridel (1), par leur méthode biochimique, vérifièrent que les produits de dédoublement de l'inuline par l'inulase ne contiennent pas de glucose : ils affirmèrent de plus que ces produits possèdent le pouvoir rotatoire qu'ils auraient s'ils étaient constitués par le fructose seul. Ce dernier point paraît contestable : on n'obtient pas, d'après Hildt (2), après dédoublement de l'inuline, le pouvoir rotatoire du fructose. Nous avons donc recherché comment se comportent ces produits vis-à-vis de l'iode en milieu alcalin et nous avons trouvé qu'ils consomment plus d'iode que s'ils étaient tout fructose, mais bien moins que s'ils renfermaient 10 % de glucose.

Voici d'ailleurs une série de nos expériences :

A 40 cc. de solution sucrée renfermant 0 gr. 500 de lévulose et 0 gr. 072 de glucose, on ajoute 20 cc. d'iode décimal, puis 40 cc. du mélange alcalin ($\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H N}/5 + \text{NaOH N}/10$). On titre à des instants déterminés, après acidulation chlorhydrique, au moyen du thiosulfate centinormal.

Après 5 minutes, on doit verser 12 cc. 8 de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$

Après 15 » » 12 cc. 9 de »

Après 30 » » 12 cc. 9 »

Après 60 » » 12 cc. 8 »

Après 90 » » 12 cc. 7 »

Le nombre trouvé aurait été 12, si la liqueur d'hypo-sulfite n'avait été un peu trop faible.

Si on étudie de même une solution renfermant 0 gr. 500 de lévulose et 0,036 de glucose, on trouve que l'on doit verser 16 cc. d'hypo, ce qui est le chiffre théorique.

(1) BOURQUELOT et BRIDEL, *C. R.*, t. 172, p. 946 (1921).

(2) HILDT, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 690 (1920).

Traitons maintenant, de la même manière, le résultat de l'hydrolyse de 0 gr. 600 d'inuline, chauffée avec 1/2 % de HCl à 22° B° et ensuite neutralisée en présence de phtaléine par la soude.

Après 5 minutes on doit verser 17 cc. d'hypo.

» 15	»	»	»	16 cc. 9	»
» 30	»	»	»	16 cc. 7	»
» 60	»	»	»	16 cc. 5	»
» 90	»	»	»	16 cc. 3	»

Il est évident d'après cela que 600 milligr. d'inuline fournissent moins de 36 milligr. de glucose, c'est-à-dire moins de 6 %.

Peut-être même ces produits ne contiennent-ils pas de glucose et l'oxydation légère que nous avons constatée est-elle due à quelque autre terme inconnu : l'allure de la réaction semblerait l'indiquer.

D'après les travaux les plus récents sur cette question, l'inuline serait un anhydride de *polyfructose*.

Suivant H. Pringsheim et A. Aronowsky (1), l'inuline serait un polysaccharide formé par l'union de 9 molécules de fructose.

Selon Karrer et Lang (2), l'inuline renfermerait dans sa molécule 8 à 10 restes de fructose.

Tous les auteurs paraissent donc d'accord sur l'absence de glucose dans les produits d'hydrolyse de l'inuline. La méthode à l'iode ne contredit pas ce résultat, mais la question du pouvoir rotatoire de ces produits, inégal ou égal à celui du fructose, paraît encore discutable.

Hildt, en étudiant l'hydrolyse de l'inuline par l'acide sulfurique en présence de benzène-sulfonate de soude,

(1) H. Pringsheim et A. Aronowsky, *D. Ch. Ges.*, t. 54, p. 1281 (1921).

(2) Karrer et Lang, *Helv. chim. acta*, t. 4, p. 2493 (1921).

a trouvé, par l'examen du pouvoir rotatoire, que le produit finalement obtenu correspond à un mélange de 23 parties de lévulose pour 1 de glucose.

*
* *

Nouveaux perfectionnements. — Il nous paraît utile d'insister sur l'influence de la qualité et de la dose d'alcali à employer dans ces sortes de dosage.

Rappelons d'abord que l'iode n'a aucune action sur les sucres aldéhydiques, en présence de l'eau seule et en l'absence de tout alcali.

Si on ajoute du bicarbonate de soude, bien saturé de CO_2 , le glucose s'oxyde très lentement. Il ne se forme guère alors d'iodate, ni d'hypoiodite ; néanmoins on peut faire apparaître des traces d'hypoiodite et retrouver les produits de son action : l'hyposulfite, par exemple, se transforme, non en tétrathionate, mais en sulfate et le glucose lui-même donne de l'acide gluconique.

En présence de carbonate de soude, le glucose subit par l'iode une oxydation régulière, assez rapide, très commode pour le dosage. Si on ajoute au carbonate des doses progressives de bicarbonate, on diminue son alcalinité ; par suite on retarde l'apparition de l'hypoiodite et on diminue le potentiel oxydant. Il y a pourtant intérêt à employer un réactif de faible alcalinité, pour réaliser une meilleure utilisation de l'iode et éviter le gaspillage par formation d'iodate.

Sur tous ces points, M. Bougault s'est exprimé très justement ; il est pourtant un détail sur lequel nous devons légèrement nous écarter de lui.

Se basant sur les expériences faites avec le carbonate et le bicarbonate de soude, il a pu dire : « *La réaction est d'autant plus lente que l'alcali employé est plus faible* ». Cette phrase ne peut plus être considérée comme exacte si on veut l'étendre à la soude ou à la potasse.

(1) Hildl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 3. 27, p. 690 (1920).

En effet, de même qu'en étudiant la formation de l'iodate, nous avons vu qu'il apparaît plus vite dans une liqueur sodique moins riche en alcali, de même on obtient une oxydation du glucose plus rapide si on utilise moins de soude.

Les quatre expériences suivantes en font foi.

On mélange dans l'ordre suivant à 15° C.

Glucose. . . .	40 cc. (90 mgr.	10 cc	10 cc.	10 cc.
Eau	57 cc.	55 cc.	30 cc.	10 cc.
Iode N/10 . .	30 cc.	30 cc.	30 cc.	30 cc.
Soude N . . .	3 cc.	5 cc.	30 cc.	50 cc.

On dose par l'hypo N/100 après acidulation, et on doit verser.

Après 15 min.	20 cc. 2 d'hypo	21 cc. 8	23 cc. 5	24 cc. 6
» 30 min.	20 cc. 2	21 cc. 2	22 cc. 3	23 cc. 8
» 60 min.	20 cc. 1	20 cc. 7	21 cc. 8	22 cc. 5
» 90 min.	20 cc. 1	20 cc. 6	21 cc. 4	22 cc. 3

Il est manifeste que *la réaction est d'autant plus rapide que l'alcali employé est plus faible*, si l'on utilise la soude. Ce résultat peut paraître surprenant à première vue. Nous pouvons pourtant l'expliquer : si on ajoute à 30 cc. d'iode décinormal les doses indiquées de soude, tout l'iode disparaît immédiatement à l'état d'hypoiodite (et peut être d'iodite. Cf. chap. II), puis celui-ci se transforme en iodate. Mais ce dernier apparaît plus lentement si la dose de soude est plus forte, et on peut admettre que la soude stabilise l'hypoiodite. Dans les quatre expériences que nous venons de résumer, il y a au début partout la même quantité d'hypoiodite, puisqu'il n'y a pas d'iode libre ni d'iodate, mais dans la première, l'hypoiodite agit plus vite parce qu'il n'y a pas un excès de soude pour le stabiliser.

C'est pourquoi il y aurait triple avantage à employer une liqueur de soude diluée : économie d'alcali, réaction

plus rapide, danger moindre de détruire les molécules de sucre.

C'est à la même conclusion que sont arrivés Willstätter et Schudel (1) ; avec eux nous conseillons de traiter la solution sucrée par une quantité d'iode N/10 égale à deux fois environ la quantité nécessaire pour oxyder le glucose et d'ajouter ensuite une quantité de soude N/10 égale à 1,5 fois la quantité nécessaire pour absorber tout l'iode.

Dans ces conditions, comme nous l'avons vérifié au chapitre II, la vitesse de formation d'iodate est maxima et la stabilité de l'hypoiodite est minima, ce qui est le plus avantageux.

Après dix minutes de contact, on peut aciduler et doser par l'hyposulfite.

* *

L'intérêt de cette question a suscité rapidement plusieurs publications ; citons en particulier :

Hilda Mary Judd, *Bioch. Journal*, t. 14, p. 255 (1920).

Baker et Hulton, *Bioch. Journal*, t. 14, p. 754 (1920).

Witzemann, *J. Biol. Chem.*, 1920-21, t. 45, p. 1.

Spoehr, *Carnegie Inst. Washington. Pub.* 287 (1919) 31.

Willstätter, Oppenheimer et Steibelt, *Z. physiol. chem.*, 1920, t. 110, p. 232.

* *

En résumé, la méthode à l'iode apporte à l'analyse des liqueurs sucrées une donnée très précieuse, à condition qu'on l'utilise judicieusement. Il faut avant tout veiller à la teneur en alcali du réactif, et à l'élimination de tout corps étranger susceptible de s'oxyder ; cette dernière réserve limite malheureusement l'emploi de la méthode. Au surplus, rien ne montre mieux son intérêt que le nombre de chimistes dont elle a attiré récemment l'attention.

(1) WILLSTÄETER et SCHUDEL, *D. Ch. Ges.*, t. 51, p. 780 (1918). Cf. *Bull. Soc. Chim.*, t. 26, p. 286 (1919).

CHAPITRE IV

L'oxydation des sels de Cobalt par l'iode

La question de l'oxydabilité des métaux est de tous les âges en chimie : elle servit autrefois à Thénard à classer les métaux, elle est essentielle pour la classification de leurs sels et elle a pris une importance nouvelle depuis trente ans dans un domaine bien inattendu, celui de la biologie.

On a montré, en effet, la présence des métaux en quantité minime dans les diastases oxydantes. Depuis que, par ses recherches restées classiques, G. Bertrand a montré que la laccase renferme du manganèse, de nombreuses expériences furent faites sur les phénomènes d'autoxydation, c'est-à-dire d'oxydation spontanée à l'air ou par l'oxygène gazeux.

Les plus célèbres sont celles de Job, Manchot, Engler.

Les travaux de Manchot sur l'autoxydation du cobalto-cyanure, ceux de Job sur les cobalticarbonates, ont fait supposer l'existence d'un bioxyde de cobalt CoO^2 , comme ceux de Manchot avaient fait soupçonner FeO^2 et Fe^2O^5 .

Nous nous sommes demandé si par l'iode et un alcali on ne pourrait pas obtenir ce peroxyde et, cette prévision s'étant réalisée, nous avons repris à nouveau l'étude des phénomènes d'autoxydation, présentés par quelques

complexes du cobalt, où le bioxyde paraît jouer le rôle d'un intermédiaire important.

*
* * *

La forme stable et commune des sels de cobalt est celle qui dérive de l'*oxyde cobalteux* CoO .

On peut difficilement obtenir ce protoxyde à l'état de pureté, car il se dissocie au-dessus de 800° , et se peroxyde aux températures plus basses : il donne lieu à des équilibres avec Co^3O^4 , Co et O^2 .

Il se combine facilement à froid avec les acides minéraux en donnant les sels cobalteux qui sont les sels ordinaires roses. A chaud il se dissout aussi dans les acides organiques.

La potasse très concentrée le dissout en prenant une coloration bleu-intense, mais cette solution laisse déposer des cristaux de composition correspondant à la formule CoO^2H^2 . Cet hydrate amorphe absorbe l'oxygène de l'air jusqu'à donner Co^3O^4 ; par l'eau oxygénée on peut même obtenir Co^2O^3 .

L'*oxyde salin* Co^3O^4 non magnétique ne forme avec les acides aucun sel simple connu, mais on peut y rattacher certaines combinaisons complexes, telles que :

Les cobaltocobalticyanures de Jackson et Comey ;

Les cobaltocobaltinitrites de Rosenhein et Köppel ;

Les cobaltocobaltisulfites ;

Les cobaltocobaltiacétates de Copaux.

Le *sesquioxyde* Co^2O^3 s'obtient facilement, mais on ne peut pas le préparer à l'état de pureté : il perd de l'oxygène, quand on veut le débarrasser de l'eau qu'il contient en plus ou moins grande quantité. On a décrit divers

hydrates $\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$, où n peut être égal à 3, 2, 1, $\frac{8}{3}$, $\frac{5}{3}$, $\frac{2}{3}$.

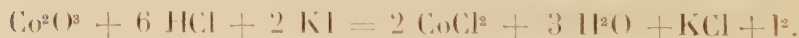
L'énergie avec laquelle ils retiennent l'alcali les a fait considérer parfois comme des sels de soude d'acides complexes. L'hydrate de sesquioxyde décompose les hypochlorites lentement à froid, et rapidement à 60 ou 70°, mais, à cette température, il perd son activité et devient de plus en plus dense.

On connaît un sulfate, des aluns, un séléniate qui dérivent de Co^2O^3 ; les cobaltisulfites, cobaltinitrites, cobaltioxalates, s'y rattachent aussi. Les sels normaux, sulfate et séléniate, sont très instables en solution et, même secs, se détruisent à 30°.

Enfin on a été amené à supposer l'existence d'un oxyde plus riche encore en oxygène : le *bioxyde* CoO^2 . Or ce corps ne peut s'obtenir qu'en employant le réactif *iode + alcali*.

Hüttner (1) a étudié en détail l'action des divers oxydants sur les solutions de sulfate de cobalt. Le persulfate de potasse, le persulfate d'ammoniaque en milieu acide ou alcalin lui ont fourni Co^2O^3 . De même en faisant passer le gaz chlore dans le mélange de soude et de sulfate de cobalt, il a obtenu Co^2O^3 . L'addition d'iode au mélange $\text{SO}^4\text{Co} + \text{NaOH}$ donne encore Co^2O^3 .

Carnot (2) a vérifié que si on verse de l'eau oxygénée ou de l'hypochlorite dans le mélange déjà fait de sel cobalteux et d'alcali, on obtient aussi rigoureusement Co^2O^3 . Il a même basé sur ce fait un bon procédé de dosage du cobalt. Si en effet on dissout Co^2O^3 par HCl , en présence d'un excès de KI , il se dégage de l'iode suivant :



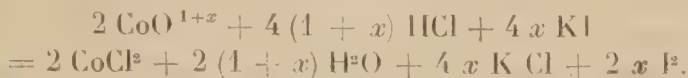
Il est facile de titrer l'iode libéré, au moyen de l'hypo-sulfite, et d'en déduire la teneur en cobalt d'une liqueur.

Carnot a constaté que si on ajoute, au contraire, la

(1) HÜTTNER (*Z. anorg. Chem.* t. 27, p. 81 (1901).

(2) CARNOT (*C. R.*, t. 108, p. 610 (1889).

soude à un mélange, préalablement fait, de sel de cobalt et d'hypochlorite, on obtient un oxyde plus riche en métal-loïde que Co^2O^3 . De même si on emploie le brome, on peut aller jusque $\text{CoO}^{1.6}$. L'exposant $1.6 = x$ était déterminé par l'iodométrie suivant :



En employant l'iodé, on peut pousser l'oxydation jusqu'au terme CoO^2 ; nous avons pu mettre ce fait en évidence par un procédé indirect.

Sur 2 cc. de sulfate de cobalt à 28 gr. 4 ‰, c'est-à-dire décínormal, nous versons un excès d'iodé (10 à 25 cc. de liqueur décínormale). Le mélange fait, on ajoute de 5 à 15 cc. de soude normale. Il se fait un précipité *noir* que l'on distingue aussitôt comme étant différent du précipité *brun* de sesquioxysde, plus ou moins hydraté, que l'on obtiendrait si on ajoutait l'iodé après la soude.

Le précipité noir obtenu, on le filtre et on le lave sur filtre plusieurs fois. On recueille en totalité le filtrat qui est incolore, on l'acidule pour régénérer l'iodé, non consommé par l'oxydation du métal mais passé à l'état d'iodate, puis l'on dose par l'hyposulfite N/10.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

S(‰ N 10)	Iode N 10	Soude N.	Hypo. N 10	Iode consommé
2 cc.	25 cc.	5 cc.	21 cc. 3	3 cc. 7
2 cc.	25 cc.	10 cc.	21 cc. 2	3 cc. 8
2 cc.	25 cc.	15 cc.	21 cc.	4 cc.
2 cc.	20 cc.	5 cc.	16 cc. 5	3 cc. 5
2 cc.	20 cc.	10 cc.	16 cc.	4 cc.
2 cc.	20 cc.	15 cc.	16 cc. 3	3 cc. 7
2 cc.	15 cc.	5 cc.	11 cc. 2	3 cc. 8
2 cc.	15 cc.	10 cc.	11 cc.	4 cc.
2 cc.	15 cc.	15 cc.	10 cc. 9	4 cc. 1
2 cc.	10 cc.	10 cc.	6 cc. 35	3 cc. 65
2 cc.	5 cc.	5 cc.	2 cc.	2 cc. 9

Suivant qu'il s'est formé CoO^2 ou Co^2O^3 , l'iode consommé doit correspondre à 4 cc. ou à 2 cc. On voit que la stade Co^2O^3 est nettement dépassé ; mais pour atteindre CoO^2 , il faut employer un grand excès d'iode.

Quand on dessèche le corps noir CoO^2 , il devient brun en perdant de l'oxygène et fournit bientôt Co^2O^3 : nous n'avons pas poussé plus loin son étude ; de l'avoir entrevu nous suffisait pour pouvoir rendre raison des phénomènes d'autoxydation que nous allons passer en revue maintenant.

CHAPITRE V

Oxydation spontanée du cobaltocyanure de potassium et des solutions cobalteuses ammoniacales

§ 1^{er}. — GÉNÉRALITÉS.

On sait depuis longtemps que les sels *cobalteux*, très stables en milieu acide, s'oxydent spontanément à l'air en milieu alcalin : les sels *cobaltiques* se détruisent par contre en liqueur acide. Par ces caractères, le cobalt s'oppose nettement au fer, comme le montre le tableau suivant :

<i>En milieu acide</i>	<i>En milieu alcalin</i>
Les sels ferreux s'oxydent.	Les sels ferreux s'oxydent.
Les sels ferriques sont stables.	Les sels ferriques sont stables.
Les sels cobalteux sont stables.	Les sels cobalteux s'oxydent.
Les sels cobaltiques se détruisent.	Les sels cobaltiques sont stables.

C'est un fait bien connu aussi, qu'en traitant par la soude un sel cobalteux, on précipite un hydrate qui, d'abord bleu, devient rapidement gris, puis brun, par suite de son oxydation.

Nous avons d'abord étudié de près ce phénomène banal, au point de vue de la quantité d'oxygène fixé, et de la vitesse de la réaction.

Voici l'appareil qui nous a servi pour ces essais et pour tous ceux dont l'exposé suivra.

Nous avons fait construire un tube-laboratoire ayant la forme ci-contre. Il est muni de trois tubes latéraux : l'un A, porte un petit entonnoir à robinet ; le deuxième B, permet l'introduction d'un petit thermomètre fixé à un bouchon en caoutchouc *b* (Fig. 15).

Le troisième C, possède une boule, et peut être mis en communication par un caoutchouc à vide avec un manomètre à mercure, à air libre.

Le tube-laboratoire peut être fixé, au moyen de deux pincées qui serrent l'origine du tube A et celle du tube C, sur une tige à laquelle on imprime un mouvement d'oscillation entretenu par un moteur électrique de 1/4 H. P.

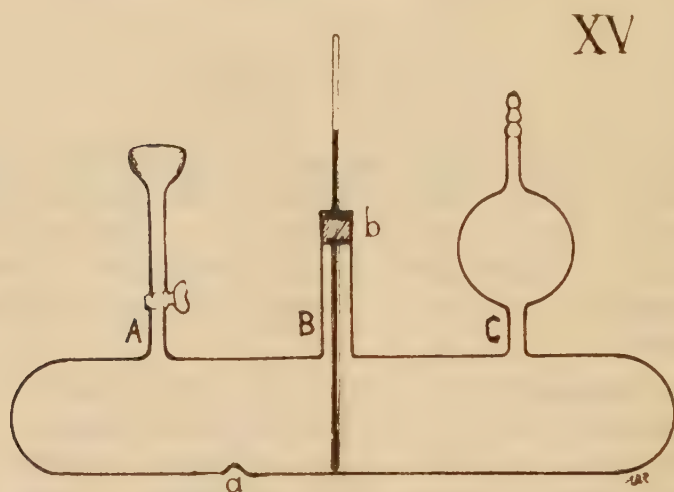


FIGURE 15.

Avant de commencer une expérience, on fixe le tube, on introduit les réactifs par A ou par B. Si l'on veut qu'ils ne se mélangent qu'au moment où l'agitation commence, on met l'un en A, les autres en B, une petite concavité *a* ménagée dans le verre permettant de les maintenir séparés aussi longtemps qu'on le désire.

Après l'introduction des liquides, on peut faire passer un courant d'oxygène de manière à saturer l'atmosphère intérieure du tube avec ce gaz.

On note l'instant exact où commence l'agitation et on observe le manomètre ; de la dépression qu'il marque, on déduit la masse d'oxygène absorbée par les liquides.

Le volume du tube laboratoire est environ 150 cc., on doit le jauger exactement en comprenant le volume

intérieur du tuyau de caoutchouc qui le relie au manomètre. Soit V le volume ainsi déterminé, et v le volume total des liquides introduits.

L'absorption d'un milliatome d'oxygène (11 cc. 2) correspond à une dépression x (mm. de Hg) telle que :

$$11,2 = (V - v) \frac{x}{760} \frac{273}{T},$$

T désignant la température absolue.

Par exemple à 15° centigrades, si $V - v = 160 - 50 = 110$, on aura :

$$x = \frac{11,2 \times 760 \times 288}{110 \times 273} = 81 \text{ mm. } 6.$$

Comme le manomètre est à deux branches, la dépression lue sera $\frac{81,6}{2}$ ou 40 mm. 8. Nous nous sommes contenté de lire les dépressions à un demi-millimètre près.

Pour éviter les corrections, nous laissions osciller en même temps deux tubes semblables, reliés chacun à un manomètre ; l'un d'eux renfermait de l'eau et de la soude, et l'autre de l'eau, de la soude et du sel de cobalt ; dans ces conditions on observait simultanément les deux manomètres et la différence des deux lectures donnait la dépression cherchée, correspondant à l'oxydation étudiée. La dépression, constatée parfois au manomètre du tube témoin, provenait d'une légère variation de la température, ou de la solubilité de l'oxygène dans le liquide. La correction, délicate à apprécier, provenant de ces phénomènes secondaires, se faisait ainsi automatiquement.

Voici du reste les chiffres d'une expérience, faite à 15° : $V = 160$ cc.

$$\text{Appareil A} \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cc. NaOH à } 30 \% \\ 30 \text{ cc. eau} \\ 10 \text{ cc. SO}^4\text{Co N/10} \end{array} \right\} v = 50 \text{ cc.}$$

Ce mélange répond à la composition :



Appareil B $\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cc. NaOH à } 30^{\circ} \text{...} \\ 40 \text{ cc. Eau.} \end{array} \right.$

Temps (minutes)	Manomètre de l'appareil A		Manomètre de l'appareil B		Dépression en m/m de Hg.
	Hauteur du mercure		Hauteur du mercure		
	à gauche	à droite	à gauche	à droite	
0	17 cm. 3	- 15 cm. 3	17 cm. 4	- 17 cm. 5	0
15	14 cm. 9	- 15 cm. 7	17 cm. 2	- 17 cm. 7	4
30	14 cm. 75	- 15 cm. 85	»	»	7
45	14 cm. 65	- 15 cm. 95	»	»	9
60	14 cm. 55	- 16 cm. 05	»	»	11
75	14 cm. 45	- 16 cm. 15	17 cm. 2	- 17 cm. 7	13
90	14 cm. 35	- 16 cm. 25	17 cm. 15	- 17 cm. 75	14
105	14 cm. 25	- 16 cm. 35	17 cm. 1	- 17 cm. 8	15
120	14 cm. 15	- 16 cm. 45	»	»	17
135	14 cm. 05	- 16 cm. 55	»	»	19
150	13 cm. 9	- 16 cm. 7	»	»	22
165	13 cm. 85	- 16 cm. 75	»	»	23
180	13 cm. 75	- 16 cm. 85	»	»	25
195	13 cm. 65	- 16 cm. 95	»	»	27
210	13 cm. 5	- 17 cm. 10	»	»	30
225	13 cm. 35	- 17 cm. 25	»	»	33
240	13 cm. 25	- 17 cm. 35	»	»	35
255	»	»	»	»	35
270	»	»	»	»	35
285	13 cm. 2	- 17 cm. 4	»	»	36
300	»	»	»	»	36

L'oxydation, on le voit, se poursuit régulièrement: dans des expériences assez prolongées, nous avons obtenu $x = 40$, ce qui correspond à l'absorption d'un atome

d'oxygène pour deux atomes de cobalt, et donc à la transformation



Des expériences du même genre nous ont permis de vérifier que l'oxydation de l'hydrate cobalteux se fait beaucoup plus vite quand la température croît; la vitesse croît aussi légèrement avec la concentration en soude, mais il n'existe pas de loi simple (1), et il nous a paru inutile de rechercher une formule empirique.

Il est à noter que la vitesse dépend aussi de l'agitation, c'est-à-dire du nombre de secousses imprimées à l'appareil, mais, pour un nombre de secousses assez grand, cette influence devient négligeable; alors, sans doute, le liquide est continuellement saturé et la vitesse observée n'est pas seulement une vitesse de dissolution physique du gaz, mais elle est réellement une vitesse de réaction chimique entre le gaz dissous et la solution.

Nous avons imprimé à nos appareils plus de 200 secousses (mouvement de va-et-vient fourni par une bielle que commande le moteur), et cette vitesse est suffisante pour assurer à chaque instant la saturation du liquide.

C'est avec le même dispositif que nous étudierons maintenant l'autoxydation de quelques systèmes plus compliqués.

§ 2. — AUTOXYDATION DU COBALTOCYANURE DE POTASSIUM

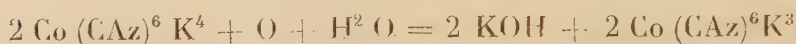
Les sels de cobalt, traités par un cyanure alcalin, fournissent un précipité brun qui se dissout dans un excès de réactif en formant une liqueur brune.



La solution brune, et neutre, devient fortement alcaline.

(1) Il ne faut pas s'en étonner car le milieu est hétérogène.

line et jaune quand on la chauffe ; elle contient alors le cobalticyanure, l'oxygène de l'air étant intervenu dans cette réaction, suivant :



En étudiant cette transformation, Manchot (1) a signalé le fait que la quantité d'oxygène consommée est double de celle qu'exige la réaction précédente ; il se formerait en même temps que le cobalticyanure une quantité équivalente d'eau oxygénée.

Le dispositif que nous avons décrit plus haut convenait parfaitement, et beaucoup mieux que celui de Manchot, pour l'étude de ce phénomène. Nous avons constaté que si on agite vivement, de manière que la réaction se passe rapidement, l'absorption d'oxygène correspond en effet à un atome d'oxygène pour un atome de cobalt.

Nous avons introduit dans le tube-laboratoire 5 cc. de $\text{SO}^4 \text{Co N}/10$, 10 cc. de $\text{KCAz N}/10$ et 35 cc. d'eau, et mis en route le moteur avant que les liquides ne fussent mélangés.

Après 0,5 minutes, la dépression est de $30 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

» 1 » » » $36 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

» 2 » » » $38 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

» 3 » » » $38 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

» 5 » » » $38 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

La réaction, on le voit, est très rapide (2).

Il faudrait théoriquement $39 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ pour que le « double oxygène » soit atteint. Nous désignerons par « double oxygène » la quantité de gaz double de celle qui suffit à passer d'un terme cobalteux au terme cobaltique correspondant, ou de Co^2O^3 à Co^3O^3 .

(1) MANCHOT, *Zeits. für anorg. Chemie* (1900), t. 27, p. 397.

(2) Bien illusoires sont les affirmations de MANCHOT au sujet de l'ordre de la réaction d'oxydation du cobaltocyanure : il n'agitait pas assez énergiquement le liquide pour qu'il fût à chaque instant saturé d'oxygène.

Pour interpréter le mécanisme de cette oxydation, deux explications se présentent à l'esprit.

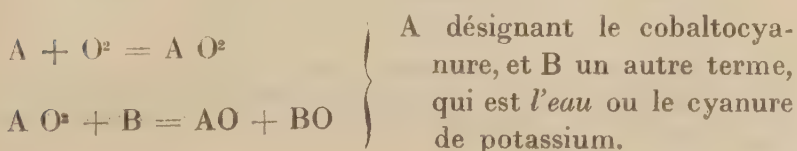
On peut dire que la molécule d'oxygène O^2 se scinde, et que, tandis que l'un de ses atomes se fixe sur H^2O pour former H^2O^2 , l'autre sert à transformer le sel cobalteux en cobaltique. Mais nous n'avons pas pu caractériser l'eau oxygénée, ni par le sulfate de titane, ni par l'acide chromique, et du reste ce corps pourrait-il subsister en milieu alcalin ?

Nous préférons admettre que tout l'oxygène absorbé se fixe d'abord sur le composé de cobalt pour en faire un terme percobaltique, correspondant à CoO^2 , qui se dégrade ensuite en terme cobaltique à base de Co^2O^3 . Ce qui donne une certaine vraisemblance à cette hypothèse, c'est, outre l'existence précédemment démontrée de CoO^2 , le fait que la liqueur avant d'être jaune est d'abord rouge grenat, et cela se remarque très facilement quand on abandonne au repos dans un tube à essais un cobaltocyanure ; à la surface supérieure en contact avec l'air on voit une légère couche de liqueur rouge : ce corps rouge d'existence éphémère serait le terme percobaltique.

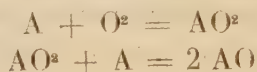
Si, d'ailleurs, au lieu d'agiter énergiquement le mélange liquide, on laisse l'oxydation progresser lentement, la dépression observée est plus faible et la quantité d'oxygène mesurée dépasse à peine la quantité correspondant au stade cobaltique ; le corps percobaltique serait alors réduit à mesure qu'il se forme par le reste du sel cobalteux.

En résumé, il nous semble que le mécanisme de l'oxydation peut se ramener aux schémas suivants :

1^o Dans le cas d'une réaction rapide :



2^o. Dans le cas d'une réaction lente :



§ 3. — AUTOXYDATION DES SOLUTIONS AMMONIACALES

DE SELS DE COBALT.

Si on agite à l'air une solution renfermant un sel de cobalt, un sel d'ammonium et de l'ammoniac, l'absorption d'oxygène est très rapide, et d'après la mesure du volume, on voit que l'on atteint et dépasse même le «double oxygène»; ici le métalloïde reste fixé au complexe cobaltique de manière à former un sel oxycobaltique (1). Nous ne faisons que rappeler ce fait pour le rapprocher des cas analogues à étudier.

Il faut remarquer toutefois qu'avant d'ajouter le cobalt à l'ensemble (ammoniac + sel ammoniacal), il faut agiter un certain temps pour bien saturer tout le liquide de gaz ammoniac; sinon, notre procédé de mesure conduirait à des nombres trop forts, à cause de la dépression parasite que produirait la solution du gaz ammoniac.

Voici une série de deux expériences qui montrent l'allure du phénomène d'oxydation dans le cas des liqueurs cobalto-ammoniacales.

$$1. \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ cc. } SO^4 (AzH^4)^2 \text{ à } 20 \% \\ 10 \text{ cc. } AzH^4OH. \\ 20 \text{ cc. } SO^4 Co \text{ N/10.} \end{array} \right\} \text{ « } 50 \text{ cc.}$$

V = 160 cc. ; atmosphère d'air ; $\theta = 15^\circ$.

(1) Cependant les sels oxycobaltiques sont assez instables et perdent lentement de l'oxygène; la liqueur d'abord brune devient progressivement rouge. Cf. URBAIN et SÉNÉCHAL, *Introduction à la chimie des complexes minéraux*, p. 265, Paris, Hermann 1913.

Temps	Dépression (m/m de Hg.)	Temps	Dépression (m/m de Hg.)
0,5 min.	18	8 min.	97
1 »	28	10 »	102
2 »	45	13 »	105
3 »	59	16 »	108
4 »	72	20 »	109
5 »	81	25 »	111
6 »	88	57 »	117
7 »	93		

Puisqu'une dépression de $40 \frac{m}{m}$ correspond à l'absorption d'un milliatome d'oxygène, nous avons ici absorption de près de 3 milliatomes pour 2 atomes de cobalt.

II } 20 cc. $SO^4 (AzH^4)^2$ à 20 %.
 10 cc. AzH^4OH .
 15 cc. Eau.
 5 cc. $SO^4 Co N / 20$.

V = 160 cc. ; atmosphère d'air; $\theta = 15^0$

Temps	Dépression en mm. de mercure
0,5 min.	9
1 »	15
2 »	22
3 »	25
5 »	26
32 »	26
105 »	26

Le double oxygène, correspondant à une dépression de $20 \frac{m}{m}$, est ici encore nettement dépassé.

§ 4. — REMARQUE RELATIVE A L'OXYDATION DU COBALTOCYANURE ET DE LA LIQUEUR AMMONIACALE.

Il ne faudrait pas chercher à déduire des expériences précédentes plus de conclusions qu'elles ne peuvent en donner rigoureusement. Elles permettent de se rendre compte de l'activité réductrice de ces complexes, mais non de tirer des conclusions rigoureuses au sujet du mécanisme de l'oxydation. On ne peut pas, en particulier, conclure de ces chiffres au caractère mono-, bi- ou trimoléculaire de la réaction. La rapidité de l'oxydation dépend à la fois de la vitesse de dissolution de l'oxygène et de la vitesse d'oxydation du sel cobalteux par l'oxygène dissous. Au début, étant donné l'oxydabilité très grande du mélange, la quantité de corps oxydé doit croître proportionnellement au temps, et en effet la première partie de la courbe se confond sensiblement avec une droite. A la fin de l'opération, la dilution du réducteur ralentit beaucoup l'oxydation, mais alors les mesures ne peuvent pas, avec assez de précision, donner l'ordre de la réaction.

Aussi nous croyons que Manchot s'est avancé trop en affirmant que la loi des réactions monomoléculaires régissait l'oxydation du cobaltocyanure de potassium, d'autant plus que cet auteur n'agitait ses liquides qu'à la cadence de 60 secousses par minute.

Par contre, ces mesures permettent parfaitement de déterminer l'ordre de grandeur des vitesses d'oxydation et la limite de la quantité d'oxygène absorbable.

A ce dernier point de vue, des trois systèmes que nous venons d'étudier, le premier (hydrate cobalteux) conduit à l'absorption d'un demi-atome d'oxygène pour un atome de cobalt.

Le deuxième conduit exactement à un atome d'oxygène pour un atome de cobalt, pourvu que la réaction soit très rapide. La loi du double oxygène se vérifie.

Le troisième (solutions ammoniacales) aboutit à une absorption plus forte que celle qui correspond au double oxygène.

Parmi les complexes minéraux cobalteux susceptibles de s'oxyder facilement, il y aurait lieu de citer encore les cobaltibicarbonates, étudiés par Job, les cobaltinitrites, les cobaltisulfites, mais nous nous occuperons maintenant de quelques systèmes cobaltoorganiques.

CHAPITRE VI

Oxydation spontanée des complexes cobalto-organiques

§ 1. — GÉNÉRALITÉS

Les sels cobalteux ne fournissent pas de précipité par l'action des alcalis en présence de diverses substances organiques, telles que les poly-alcools, acides-alcools, sucres, mais ils peuvent alors généralement s'autoxyder. Durant (1) a étudié particulièrement les combinaisons complexes de cobalt et d'acide oxalique et a signalé la formation d'un grand nombre de combinaisons analogues. Il a émis l'hypothèse que dans ces corps le cobalt se trouve à l'état de Co^{2+} .

M. Job, après avoir établi (2) dans un travail resté classique la composition du cobaltibicarbonate, a entrepris (3) en 1907, l'étude de l'oxydation spontanée des solutions cobalto-tartriques.

Il « mélange par exemple à volumes égaux les dissolutions suivantes :

Tartrate de soude à 50 %.

Sulfate de cobalt à 30 %.

Soude à 30 %.

» L'hydrate de cobalt qui se précipite d'abord se redissout très vite, et l'on obtient une liqueur d'un rose

(1) DURANT, *Journal of the Chem. Soc. Transact.* (1905), t. 87, p. 1781.

(2) JOB, *Annales de Physique et de Chimie* (1900) (7), t. 20, p. 205.

(3) JOB, *C. R.*, t. 144, p. 1044 (1907).

» violacé. Il suffit alors de l'agiter à l'air, ou mieux dans
 » l'oxygène pendant quelques minutes, pour voir apparaître
 » une couleur verte qui devient peu à peu très intense.

» Cette couleur verte rappelle tout à fait celle que
 » produit H_2O_2 au contact d'un sel de cobalt dissous en
 » milieu bicarbonate alcalin. Dans ce cas elle révèle,
 » ainsi que je l'ai démontré, la formation d'un composé
 » cobaltique.

» J'ai fait l'étude quantitative de cette oxydation par
 » deux séries de mesures : celle de l'oxygène gazeux
 » absorbé, qui se détermine en volume, et celle de l'oxygène
 » fixé sur le cobalt qui se détermine aussi volumétrique-
 » ment avec beaucoup d'exactitude par ma méthode du
 » pyrophosphate ferreux. En opérant ainsi, on constate
 » que la dose d'oxygène gazeux absorbé augmente indéfi-
 » niment, tandis que la dose retenue par le cobalt est
 » limitée. Ceci montre que le milieu organique entre en
 » réaction ; il réduit le composé vert et maintient à l'état
 » divalent une partie du cobalt, qui sans cesse s'oxyde
 » et lui cède l'oxygène. Pour que l'oxydation soit complète,
 » il faut supprimer cette action. J'y ai réussi *presque*
 » *entièrement*, en ajoutant au tartrate une certaine quantité
 » de glycérine (1/2 vol. environ par vol. de tartrate). On
 » rend ainsi le composé vert beaucoup plus stable en le
 » protégeant contre l'action réductrice du milieu (due
 » probablement aux produits d'oxydation du tartrate).
 » En effet, on reconnaît que la fixation d'oxygène par
 » le nouveau liquide atteint une limite finie.

» Il reste maintenant à faire varier les conditions de
 » l'expérience pour que cette limite soit aussi élevée que
 » possible.

» J'ai trouvé qu'elle dépendait surtout de la dose
 » d'alcali ajoutée au cobalt. En augmentant cette dose,
 » on accroît la quantité totale d'oxygène fixé, jusqu'à ce

» qu'enfin elle demeure indépendante de l'excès d'alcali ajouté.

» La dose indiquée au début correspond à peu près à ce maximum. On réalise ainsi un milieu où l'oxydation spontanée du cobalt se produit d'une façon normale et complète.

» Quelle est alors la formule d'oxydation ? L'analyse volumétrique indique pour deux atomes de cobalt un seul atome d'oxygène retenu, c'est-à-dire que le composé vert obtenu correspond à la formule CO^2O^2 .

» Mais la mesure du volume gazeux indique en même temps deux atomes d'oxygène absorbés. Il faut donc que le milieu organique soit encore entré en action; or il ne réagit plus sur le cobalt oxydé : par suite, il n'a pu agir que comme *accepteur* pendant l'oxydation même, et cette réaction nous révèle que l'hydrate cobalteux met en jeu deux fois plus d'oxygène qu'il n'en retient.

» Ce résultat s'accorde bien avec ceux qu'on a observés par ailleurs dans les phénomènes d'oxydation spontanée et en particulier avec ceux qui ont été obtenus pour le cérium et pour le fer (Job, Manchot, Baur, Engler) »

Dans une autre publication « La méthode en chimie » (1), M. Job a généralisé ce résultat en écrivant : « Tous les autoxydateurs rendent active la moitié de l'oxygène qu'ils absorbent, ou encore, tous les autoxydateurs rendent active une quantité d'oxygène exactement égale à celle qu'ils peuvent définitivement retenir ».

Cette loi que nous conviendrons, pour plus de commodité, d'appeler *loi du double oxygène*, serait d'une magnifique simplicité, et, puisqu'elle concerne des phénomènes aussi importants que ceux de l'autoxydation, nous avons voulu étudier à nouveau les faits observés par Job, et étendre ses résultats à d'autres cas analogues.

(1) A. Job, *La méthode en chimie*, p. 54, Paris (Hermann) (1908).

Les systèmes expérimentés peuvent se grouper en deux catégories, l'une où l'absorption d'oxygène est limitée, l'autre où elle est continue.

§ 2. — SYSTÈMES A OXYDATION LIMITÉE

Quand on ajoute de la soude à un sel de cobalt en présence de polyalcool, on observe d'abord la formation d'un sel basique rouge violacé; puis, si on ajoute un excès d'alcali, on obtient une combinaison bleue, stable dans le cas de la glycérine, se décomposant plus rapidement dans le cas du glycol, de l'érythrite, de la mannite: la stabilité croît d'ailleurs avec la concentration en soude.

Le spectre d'absorption de ces liqueurs bleues présente toujours le même aspect: il subsiste une bande lumineuse dans le rouge, une autre dans le vert, et quelquefois une, beaucoup moins marquée, dans le violet. Ce spectre ne dépend pas de l'excès de soude.

La solution glycérimée s'oxyde très facilement à l'air en devenant verte: c'est un caractère des sels de cobalt qu'on peut utiliser en recherche qualitative.

Nous avons étudié les lois de cette oxydation, en mesurant, avec notre appareil précédemment décrit, les volumes d'oxygène absorbé.

La première question à résoudre est celle de la limite de la quantité d'oxygène susceptible de se fixer. Correspond-elle à CoO^2 ou à Co^2O^3 ? — En d'autres termes, la loi du double oxygène, énoncée par Job, pourrait-elle s'appliquer à ce cas?

Sur ce sujet, voici l'opinion de Colin et Sénéchal (1). « Si la concentration en soude de la liqueur est suffisante pour assurer la stabilité du complexe, la quantité d'oxygène absorbé tend vers une limite qui correspond à 1 atome d'oxygène pour 4 atome de cobalt; à ce moment le métal se trouve à l'état trivalent ». D'après ces auteurs donc, la loi du double oxygène s'applique.

(1) COLIN et SÉNÉCHAL, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 625.

Si la moitié seulement de l'oxygène absorbé s'est fixée sur le cobalt, qu'est devenue l'autre moitié ? Elle a dû contribuer à une formation d'eau oxygénée, ce qui est invraisemblable dans un milieu si alcalin, ou bien elle a oxydé l'excès de glycérine.

Mais nous n'avons jamais pu constater une absorption d'oxygène aussi importante.

Voici, prise au hasard, l'une de nos expériences.

	Appareil I	Appareil II
Eau.	5 cc.	0 cc.
Glycérine	25 cc.	25 cc.
NaOH à 30 %	20 cc.	20 cc.
SO ⁴ Co N/10.	0 cc.	5 cc.

Atmosphère d'oxygène. Agitation : 280 secousses par minute

(-) = 15° (v. Fig. 16)

Temps en minutes	Manomètre I		Manomètre II		Dépression en mm. de Hg. (1)
	Hauteur du mercure à gauche	à droite	Hauteur du mercure à gauche	à droite	
0	17,4	17,5	15,25	15,25	0
1	»	»	15,20	15,30	1
2	»	»	15,15	15,35	2
3	»	»	15,10	15,40	3
5	»	»	15,00	15,50	5
10	»	»	14,75	15,75	10
15	»	»	14,60	15,90	13
30	»	»	14,30	16,20	17
45	17,3	17,6	14,20	16,30	19
60	»	»	14,15	16,35	20
75	»	»	14,10	16,40	21
105	»	»	14,05	16,45	22
150	»	»	14,00	16,50	23

On peut mettre une dose de glycérine quatre fois moindre et une dose de soude deux fois plus faible sans que la

(1) Le double oxygène correspond à une dépression de 40 mm. de Hg.

stabilité du complexe soit compromise : il est vrai que, même avec ces proportions, il y a relativement peu de cobalt par rapport à la matière organique et à l'alcali.

Dans tous les cas étudiés, la courbe obtenue (v. fig. 16)

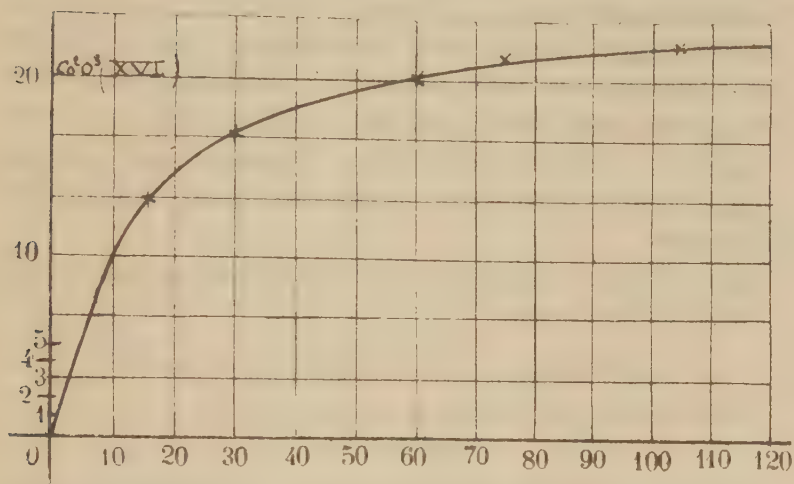


Fig. 16. — Oxydation spontanée du complexe cobalto-glycérique, en milieu alcalin.

Abcisses : temps, en minutes.

Ordonnées : dépression en $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ de Hg.

L'OXYDATION ATTEINT RAPIDEMENT ET DÉPASSE
LE STADE COBALTIQUE

présente d'abord une partie ascendante fort escarpée, puis elle s'infléchit rapidement pour tendre vers une asymptote horizontale correspondant à l'absorption d'un $1/2$ atome d'oxygène par atome de cobalt. Mais ceci n'est qu'une première approximation. On n'atteint pas rigoureusement un équilibre : le phénomène d'oxydation se poursuit, quoique très lentement. Le milieu devient légèrement réducteur, comme on peut le constater avec

la liqueur de Fehling ; de plus, abandonnée à elle-même, la solution perd peu à peu sa coloration verte pour redevenir rose.

Nos résultats, on le voit, ne concordent pas avec ceux de Colin et Sénéchal, qui avaient trouvé que la quantité d'oxygène absorbée correspondait à CoO^2 . Ces auteurs faisaient barboter dans le liquide à étudier un jet d'air, mais le liquide ne pouvait certainement pas se brasser aussi bien qu'avec notre dispositif; d'ailleurs leurs expériences duraient plus longtemps que les nôtres.

Quant à l'ordre de la réaction, nous croyons, pour les motifs indiqués plus haut (1), qu'on ne peut rien préciser à ce sujet.

Les systèmes étudiés par nous ont la composition représentée par la formule



Nous avons fait varier a de 0,75 à 6,875.

et b de 0,45 à 3,3.

Entre ces limites, on peut obtenir des complexes assez stables et susceptibles de subir une oxydation régulière.

En résumé, l'absorption d'oxygène progresse rapidement jusqu'à la proportion d'un demi-atome d'oxygène pour un atome de cobalt, et dépasse même un peu cette limite. La vitesse d'oxydation (2) croît quand la concentration en cobalt diminue, toutes choses égales d'ailleurs. La stabilité de la liqueur verte croît avec la concentration en soude et en glycérine, mais la vitesse d'oxydation n'en dépend guère. Le facteur le plus influent est la température. Quant à l'agitation, elle joue un rôle énorme aussi longtemps qu'on n'atteint pas un nombre de secousses suffisant pour que le liquide soit continuellement saturé.

Nous avons soumis à l'électrolyse des liqueurs cobalti-

(1) Cf. *supra*, p. 116.

(2) Rapportée à une même masse de cobalt.

glycériques : le complexe d'abord se réduit, puis le métal se dépose régulièrement.

Le glycol ordinaire se comporte comme la glycérine vis-à-vis du cobalt ; il forme aussi des liqueurs bleues et vertes, mais moins stables que les précédentes.

L'acide lactique peut dissimuler le cobalt à ses réactifs ordinaires et la liqueur est *rose* comme avec le tartrate. Un mélange de sulfate de cobalt et de lactate de soude donne une belle coloration verte, soit par l'eau de Javel, soit par l'eau oxygénée, soit par agitation à l'air. Néanmoins on est surpris de constater que, par ce dernier procédé, l'absorption d'oxygène ne progresse guère ; on a peine à dépasser le 1/10 de ce qui correspond au stade cobaltique. De plus, il faut employer très peu de soude ; on peut à peine dépasser la neutralité et un excès de soude arrête complètement l'absorption.

Nous avons expérimenté avec les concentrations suivantes :



a variant de 0,1 à 2 et b variant de 0,01 à 1, sans pouvoir observer au manomètre une dépression supérieure à $5 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de mercure. Il paraît vraisemblable qu'il s'établit un équilibre entre les combinaisons cobaltolactique et cobaltilactique, car la couleur verte dénote la présence d'un corps cobaltique. Ce dernier se détruit d'ailleurs assez vite, car la teinte verte disparaît rapidement et l'ensemble devient jaune.

§ 3. — SYSTÈMES A OXYDATION CONTINUE.

Contrairement à la glycérine et à l'acide lactique, l'acide tartrique et la mannite fournissent des complexes dont l'oxydation est illimitée.

L'acide tartrique, même en présence d'une forte dose de soude, ne s'oxyde guère. Ajoutons-y du cobalt, il se fait une liqueur rouge violacée qui est susceptible d'absorber l'oxygène en quantité illimitée, comme l'a montré M. Job.

Nous avons fait l'expérience suivante à ce sujet :

	Appareil I	Appareil II
Eau	20 cc.	0 cc.
Soude à 30 %	20 cc.	20 cc.
Sel de seignette à 50 %	10 cc.	10 cc.
SO ⁴ Co N/10	0 cc.	20 cc.

Atmosphère d'oxygène. Agitation : 280 secousses par minute
(*) = 15°

Temps en minutes	Manomètre I		Manomètre II		Dépress. en m/m. de Hg.
	Hauteur du mercure		Hauteur du mercure		
	à gauche	à droite	à gauche	à droite	
0	10 cm. 00	10 cm. 00	11 cm. 95	12 cm. 00	0
5	»	»	11 cm. 65	12 cm. 30	6
10	10 cm. 05	9 cm. 95	11 cm. 50	12 cm. 45	10
15	»	»	11 cm. 30	12 cm. 65	14
30	10 cm. 10	9 cm. 9	10 cm. 80	13 cm. 15	25
45	»	»	10 cm. 25	13 cm. 70	36
60	10 cm. 20	9 cm. 8	9 cm. 70	14 cm. 25	49
75	»	»	9 cm. 40	14 cm. 55	55
120	10 cm. 25	9 cm. 75	8 cm. 60	15 cm. 35	72
255	10 cm. 20	9 cm. 8	7 cm. 20	16 cm. 75	99
360	10 cm. 25	9 cm. 75	6 cm. 55	17 cm. 40	113

On a admis alors à nouveau de l'oxygène et continué l'expérience pendant 48 heures : l'absorption totale correspondait à une dépression de 311 ^m_m de Hg., l'oxydation s'étant faite régulièrement avec une vitesse constante. Le rôle du cobalt est évident puisque dans l'appareil témoin aucune absorption n'a lieu : c'est bien un cas de transport d'oxygène que l'on peut schématiser par les équations :



A est le cobalt « inducteur » et B la substance organique « accepteur ».

On a pu constater que l'oxydation de la substance organique

Le produit vert clair que l'on obtient réduit la liqueur de Fehling.

Toute autre est l'allure du phénomène d'oxydation quand on opère en présence de glycérine; l'expérience suivante en fait foi.

	Appareil I (témoin)	Appareil II
Eau	10	5
Sel de Seignette à 50 % . . .	10	10
Soude à 30 %	20	20
Glycérine	10 cc.	10
SO ⁴ CoN/10	0	5

Atmosphère d'oxygène; agitation 280 secousses : $t = 190$

Temps en minutes	Manomètre I		Manomètre II		Dépress. en m/m. de Hg.
	Hauteur du mercure à gauche	à droite	Hauteur du mercure à gauche	à droite	
0	10 cm. 00	10 cm. 00	11 cm. 95	11 cm. 95	0
2	9 cm. 95	10 cm. 05	11 cm. 80	12 cm. 10	2
5	»	»	11 cm. 60	12 cm. 30	6
10	»	»	11 cm. 30	12 cm. 60	12
15	»	»	11 cm. 00	12 cm. 90	18
30	»	»	10 cm. 50	13 cm. 40	28
60	9 cm. 90	10 cm. 10	10 cm. 20	13 cm. 70	33
90	»	»	10 cm. 15	13 cm. 75	34
120	»	»	»	»	»
150	»	»	»	»	»
180	»	»	»	»	»

L'absorption d'oxygène s'arrête nettement. Quelle en est la limite? Dans les conditions de l'expérience une dépression de 20 $\frac{m}{m}$ de Hg correspond à une absorption d'un demi-atome d'oxygène pour un atome de cobalt (Co²O³) et une dépression de 40 correspond à la formation de Co². On voit que si ce dernier stade n'est pas complètement atteint, le premier est largement dépassé, et on peut pousser l'oxydation plus loin encore en présence de plus de soude.

Quel est dans cette expérience le rôle de la glycérine ?

M. Job n'a donné aucune explication à ce sujet.

Est-ce par la variation de viscosité que se traduit son influence ? est-ce par la formation d'un nouveau complexe glycérotartrique ? Est-ce que la glycérine sert à bloquer en quelque sorte le cobalt et à supprimer son activité catalytique ?

Ces diverses explications se présentent à l'esprit. La première nous paraît insuffisante, comme ne rendant pas compte de l'arrêt de l'oxydation.

L'examen des spectres peut donner des indications. Dans les combinaisons cobalteuses, l'acide tartrique déplace la glycérine même quand celle-ci est à une concentration moléculaire supérieure, car la couleur bleue du « cobalto-glycérinate » passe au rouge-violacé dès qu'on y ajoute de l'acide tartrique. De même les combinaisons complexes vertes obtenues par l'acide tartrique en présence de glycérine fournissent un spectre nettement différent de celui qu'on obtient avec la glycérine seule.

Ainsi on a observé une solution renfermant par litre 2 mol. de NaOH., 2 mol. 6 de glycérine, et 0 gr. 420 de cobalt, avant et après addition de 0 m. 49 de sel de Seignette.

Voici quelques caractéristiques des deux spectres obtenus :

Solution glycérique	Solution glycérotartrique
Centre de la bande rouge . .	770 718
Centre de la bande sombre .	657 632
Commencement de l'absorption dans le bleu. . . .	512 502

Avec une concentration en acide tartrique moitié moindre (0 m. 245) la réaction paraît aller aussi loin que dans le cas précédent : les spectres d'absorption sont identiques. La vitesse de transformation cependant est plus faible et l'équilibre ne s'obtient qu'après plusieurs heures.

Si, au contraire, on ajoute au complexe glycéro-cobaltique des quantités *croissantes* d'acide tartrique, la glycérine est déplacée, la couleur verte devient plus claire, et on obtient un spectre qui rappelle complètement celui qu'on obtient par oxydation directe de l'acide tartrique en présence de glycérine.

Le fait que les combinaisons tartriques vertes, obtenues en présence de glycérine, se réduisent *toujours* plus ou moins rapidement, semble bien indiquer que la coloration verte ne correspond pas à l'existence d'une combinaison mixte, réunissant dans le groupe complexe la glycérine et l'acide tartrique.

Le complexe cobaltitartrique paraît exister indépendamment du complexe glycéro-cobaltique, et l'influence de la glycérine n'est peut-être que la résultante de l'intervention d'une nouvelle équation d'équilibre entre les constituants de la liqueur.

Quoi qu'il en soit, l'acide tartrique en présence de glycérine fournit après le cyanure de potassium un exemple d'application de la loi du double oxygène.

§ 4. — Nous avons réalisé d'autres mélanges cobalto-organiques, non encore étudiés, dans lesquels on peut observer l'oxydation du cobalt dissimulé en milieu alcalin.

La mannite nous a donné des résultats particulièrement nets.

Considérons une solution renfermant 0,01 mol. de SO_4Co par litre. Si on y ajoute un volume égal d'une solution aqueuse de mannite, renfermant au moins 0,05 mol. de mannite par litre, on obtient une liqueur bleue qui peut supporter des doses de soude très grandes sans que le métal ne précipite. De plus, la liqueur alcaline *verdit* si on y fait passer un courant d'oxygène ou de chlore, ou si on l'additionne d'iode.

Comment se fait l'absorption de l'oxygène par cette liqueur ?

Les systèmes mis en expériences avaient la composition



Voici, par exemple, les résultats des mesures pour $a = 3$, la température étant de 14° (Fig. 17).

Temps en minutes	Manomètre I (témoin)		Manomètre II		Dépress. en m/m. de Hg.
	Hauteur du mercure		Hauteur du mercure		
	à gauche	à droite	à gauche	à droite	
0	10 cm. 00	10 cm. 00	11 cm. 95	11 cm. 95	0
0,5	»	»	11 cm. 75	12 cm. 05	4
1	10 cm. 05	10 cm. 95	11 cm. 60	12 cm. 30	8
2	»	»	11 cm. 35	12 cm. 55	13
3	»	»	11 cm. 15	12 cm. 75	17
5	10 cm. 00	10 cm. 00	10 cm. 80	13 cm. 10	23
10	9 cm. 90	10 cm. 10	10 cm. 45	13 cm. 45	28
20	»	»	9 cm. 95	13 cm. 95	38
30	»	»	9 cm. 50	14 cm. 40	47
40	»	»	9 cm. 10	14 cm. 80	55
50	»	»	8 cm. 65	15 cm. 25	64
60	»	»	8 cm. 15	15 cm. 75	74

Ainsi se trouve mis en évidence un *fait important et nouveau* : la mannite, qui ne s'oxyde guère en milieu alcalin, comme le montre l'appareil témoin, absorbe l'oxygène, dès qu'on y incorpore du cobalt ; le métal joue ici un rôle catalytique nettement caractérisé.

De plus, cette absorption d'oxygène est *illimitée* : il apparaît des produits réducteurs, et nous avons trouvé que les 50^{cc} de liqueur provenant de l'expérience libéraient 200 millig. de cuivre de la liqueur de Fehling, d'après la méthode Bertrand.

Le résultat est tout à fait analogue à celui que Job a noté pour l'acide tartrique, mais à concentration égale en matière organique, en cobalt et en soude, la vitesse d'oxy-

Schématiquement, on peut encore représenter les faits par les équations :



où A serait le corps cobaltoorganique « inducteur » et B la substance organique « accepteur ».

Contrairement à ce qui se passe avec l'acide tartrique, la concentration en soude influe énormément sur la vitesse de l'autoxydation. Pour mettre ce fait en évidence, exprimons la vitesse par le rapport $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ où Δp est la dépression observée en un temps Δt : ce coefficient se mesure aisément sur la partie rectiligne du graphique, car il n'est autre que le coefficient angulaire de la droite; Δt s'évalue en minutes et Δp en millimètres de mercure.

Voici les résultats d'une série d'expériences.



(t)	a	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
13° 5	0,45	0,22
13°	0,90	0,36
13°	1,8	0,54
13° 5	2	0,71
14°	2,25	0,90
15° 5	2,5	1
15° 5	2,7	1,14
14°	3	0,92
15°	3,5	0,91
15° 5	4	1
14° 5	5	1,02
15°	7	1,06

Les chiffres seraient plus éloquents si nous avions pu faire ces mesures à une température plus rigoureusement constante. Néanmoins, ils permettent de conclure sûre-

ment que la soude doit être en grand excès, que jusqu'à une certaine concentration elle joue un rôle activant, et que, au delà de cette concentration optimale, un excès d'alcali retarde plutôt le phénomène.

Y aurait-il moyen de limiter l'absorption de l'oxygène pour le système cobaltomannitique ?

Nous avons essayé de le faire en ajoutant de la glycérine, mais sans y parvenir ; ainsi le système



fournit pour $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ la valeur 1 en l'absence de glycérine à 15°5 et la valeur 0,94 en présence de 1 mol. 06 de glycérine à 14°5.

L'allure du graphique n'est nullement changée par addition de glycérine. La petite diminution 1 - 0,94 s'explique par la variation de la viscosité du milieu et de la température.

Il n'est donc pas possible de tirer de ces expériences aucune conclusion pour ou contre la loi du double oxygène. Les produits réducteurs paraissent empêcher que l'absorption ne soit limitée, et d'ailleurs le produit vert et limpide que l'on obtient repasse au bleu en quelques heures si on arrête l'agitation.

Pour compléter cette étude, nous avons fait varier les doses de mannite : voici les valeurs de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ obtenues.



(°)	a	b		
15°5	0,110	2,5	1	liqueur verte assez stable
15°	0,055	2,5	0,66	liqueur verte assez stable
15°	0,022	2,5	0,3	liqueur verte puis bleu-violette.
15°5	0,044	2,5	0,125	(produit jaune-brun limpide)
16°	0,022	1	0,14	(produit jaune-verd. trouble)
16°	0,22	0,45	0,38	

Ce tableau montre que, toutes choses égales, l'oxydation croît avec la concentration en mannite ; on pourrait déduire de ce fait que le cobalt forme avec le polyol une combinaison où le métal entre en très petite quantité, et donc que la quantité de mannite employée est encore insuffisante pour que tout le cobalt soit combiné ; mais cette hypothèse ne peut se concilier avec le fait que la soude ne provoque pas de précipitation. Il est remarquable même que la liqueur verte est plus stable en milieu très alcalin.

Enfin le spectre de ces liqueurs cobaltimannitiques est incertain car la solution se trouble en même temps qu'elle s'oxyde.

*
* *

§ 5. — Comme les *polyols* et les *acides-alcools*, les *sucres* peuvent dissimuler le cobalt en formant des complexes.

Le glucose fournit en présence de soude une belle coloration bleue et la solution obtenue peut s'oxyder et verdier, mais le composé vert est beaucoup moins stable que dans les cas précédents. Il faut une assez grande dose de soude pour assurer sa stabilité, et par contre un excès de soude détruit le glucose. Néanmoins, l'étude de l'oxydation de ces liqueurs donne lieu à des observations intéressantes.

D'abord le cobalt se comporte encore vis-à-vis du glucose comme un catalyseur d'oxydation. Sans doute il faut observer qu'en milieu alcalin le glucose s'oxyde déjà pour son propre compte, mais l'addition d'une dose même très faible de cobalt accélère nettement le phénomène. Reproduisons ce que nous écrivions dès 1919 (1) : « On introduit 50 cc. de liqueur dans un récipient en verre de 145 cc., la température est maintenue à 20° et l'agitation régulière du liquide assurée par un dispositif électrique. La proportion de gaz absorbée se déduit de la

(1) H. COLIN et O. LIÉVIN, *C. R.* (1919), t. 169, p. 188.

diminution de pression observée. Avec 2 gr. de glucose, 3 gr. de soude et des doses croissantes de cobalt à l'état de sulfate, les masses d'oxygène fixées, après une heure d'expérience, sont les suivantes :

Co (en milli-atome,	0 0,01 0,03 0,05 0,10 0,16 0,3 0,5 1
O absorbé, en mgr.	6 7 10 12 13 14 16 16 17

On ne peut dépasser 1 milli-atome sans provoquer la précipitation de l'hydrate métallique ».

D'après ces chiffres, le rôle du cobalt est évident ; il favorise l'oxydation du glucose, et cela vraisemblablement par suite de la formation intermédiaire d'un complexe glucose-cobalt.

Quant à l'influence de la soude, elle se traduit aussi par une accélération de l'oxydation.

Enfin, en opérant en présence de glycérine, on ne parvient pas plus qu'avec la mannite à limiter l'absorption d'oxygène.

Avec le *saccharose*, on observe des phénomènes bien différents de ceux que présente le glucose. La liqueur bleu-violacée n'a guère de tendance à verdier : il faut, pour provoquer le verdissement, employer l'eau de Javel. Une telle liqueur absorbe de l'oxygène moins vite qu'une liqueur témoin renfermant la même dose de sel de cobalt et de soude, si bien que le sucre de canne se présente vis-à-vis du sel de cobalt comme un *antioxydant*.

Ainsi 50 cc. de liqueur dont la composition par litre est : 0,01 SO_4Co + 2 NaOH absorbent 3 mgr. 4 d'oxygène en 45 minutes ; dans le même temps, en présence de 0 mol. 2 de sucre, il y aurait absorption de 1,2 mgr. d'O.

Nous pouvons, de ce nouveau point de vue, coordonner d'autres faits : l'acide lactique joue aussi le rôle d'*antioxydant* vis-à-vis de l'hydrate cobalteux, car nous avons déjà observé la difficulté de peroxyder la combinaison cobaltolacteuse (1).

(1) Cf. supra p. 125.

Voici une expérience où on compare l'oxydabilité de l'hydrate de cobalt avec ou sans lactate de soude. 50 cc. de liqueur, de composition $0,01 \text{ SO}^4 \text{ Co} + 2 \text{ NaOH}$, absorbent en 80 minutes, à $14^{\circ} 5$, 3 mgr. 4 d'oxygène, tandis que, dans le même temps, en présence de 2 mol. de lactate de soude, ils n'en absorbent que 0 mgr. 8.

Pour que le pouvoir antioxydant de l'acide lactique soit aussi net, il faut opérer en présence d'une forte dose de soude, ce qui est bien inattendu.

L'acide citrique comme l'acide lactique dissimule très bien le cobalt, mais le complexe vert très fugace ne s'obtient que par l'eau de Javel ou l'eau oxygénée. Par contre il n'y a dans ce cas aucune absorption d'oxygène et le pouvoir antioxydant est donc des plus nets.

L'acide malique enfin se comporte sensiblement comme l'acide lactique.

*
* *
*

§ 6. — En résumé, le cobalt associé à des corps organiques possédant plusieurs fonctions *alcool* ou plusieurs fonctions *acide*, donne lieu à la formation de complexes, et alors divers cas sont possibles.

1^o Le complexe cobalteux résiste à l'oxydation; la substance organique joue le rôle d'antioxydant (saccharose, acide citrique, acide malique, lactate de soude avec excès de soude).

2^o Le complexe cobalteux s'oxyde, mais de manière limitée (glycérine, lactate avec faible dose de soude). De ce groupe se rapprochent le cobaltocyanure et les solutions cobalteuses ammoniacales.

3^o Le complexe s'oxyde de façon illimitée et le cobalt joue un rôle de catalyseur positif (acide tartrique, mannite, glucose).

Dans le cas de l'acide tartrique on peut arrêter l'oxydation par addition de glycérine, alors que cependant l'examen des spectres semble indiquer que l'acide tartrique déplace la glycérine de son complexe.

APPENDICE

Un exemple de réactions d'oxydation couplées

Pour vérifier la loi du « double oxygène », M. G. Gire, un de nos anciens collaborateurs, a repris l'étude de Manchot et Glaser (1) sur l'oxydation de l'arsénite de soude en présence de sel ferreux.

Comme les solutions alcalines d'anhydride arsénieux s'oxydent légèrement à l'air libre, il importe de suivre parallèlement l'oxydation de la solution arsénieuse en présence de sel ferreux et de la solution arsénieuse seule. « L'oxydation due au fer est très rapide (3 à 5 minutes) et quand elle est terminée, l'oxydation ultérieure devient alors identique à celle de la solution arsénieuse seule... L'oxydation était conduite pendant un quart d'heure et de l'oxygène total disparu était retranché celui absorbé pendant le même temps par la solution arsénieuse sans fer » (2).

De ces mesures, M. Gire a déduit que : 1^o la dose d'oxygène absorbée dépend essentiellement de la concentration alcaline ; 2^o le stade ferrique Fe^{3+} est toujours dépassé, ce qui implique certainement une action catalytique du fer ; 3^o le stade FeO_2 parfois dépassé n'est pas toujours atteint.

Les affirmations de Manchot et Glaser paraissent donc

(1) MANCHOT et GLÄSER, *Zeits für anorg. Chem.*, t. 27, p. 240.

(2) G. GIRE, *C. R.*, t. 171, p. 174 (1920).

discutables quand ils énoncent que dans ce cas l'oxydation progresse rigoureusement jusqu'au stade FeO^2 .

Il était dès lors utile d'étudier l'oxydation de l'anhydride arsénieux en présence de sel de cobalt.

Or, des expériences que nous avons entreprises à ce sujet, il résulte que ce dernier métal n'active nullement l'oxydation de As^2O^3 , *mais il la contrarie*.

Ainsi : 50 cc. de liquide renfermant :

$\left\{ \begin{array}{l} 15 \text{ cc. de NaOH à } 40 \text{ } \%, \\ 20 \text{ cc. d'arsénite de soude à } 45 \text{ } \%, \\ 15 \text{ cc. d'eau,} \end{array} \right.$

ont été agités, en atmosphère d'oxygène, en même temps que 50 cc. de liquide contenant :

$\left\{ \begin{array}{l} 15 \text{ cc. de NaOH,} \\ 20 \text{ cc. d'arsénite,} \\ 5 \text{ cc. SO}^4\text{Co N/10,} \\ 10 \text{ cc d'eau.} \end{array} \right.$

En une heure, le premier système a fourni une dépression de 59 m/m et le second une dépression de 46 m/m. soit un peu inférieure.

La différence est, il est vrai, légère, mais voici une autre observation bien plus remarquable.

La glycérine retarde considérablement l'oxydation de l'arsénite ; si on remplace 10 cc. d'eau par 10 cc. de glycérine, la dépression passe de 59 m/m. à 11 m/m. Mais si on fait la même substitution dans le deuxième système, on voit au contraire la dépression croître de 46 à 234. Dans le même temps, en l'absence d'arsénite, les mêmes quantités de cobalt et de glycérine auraient d'ailleurs provoqué une dépression de 23 m/m.

En résumé donc :

Le cobalt retarde faiblement l'oxydation de l'arsénite de soude ; la dépression passe de 59 à 46.

La glycérine retarde considérablement cette oxydation (la dépression tombe de 59 à 11).

En présence de cobalt, au contraire, la glycérine accélère l'oxydation de l'arsénite (la dépression devient égale à 234).

Ces faits s'interprètent de la manière suivante :

1^o Le cobalt forme avec l'arsénite un complexe peu oxydable et peu stable : il faut une forte dose d'arsénite pour dissimuler un peu de cobalt.

2^o Le cobalt forme avec la glycérine un complexe qui absorbe une quantité limitée d'oxygène, sensiblement inférieure à celle qui correspond à CoO^2 .

3^o Le complexe glycérique est réduit par l'arsénite de soude, et celui-ci s'oxyde ainsi de façon continue ; c'est un nouveau cas typique de transport d'oxygène, où le complexe cobaltoglycérique sert de véhicule.

Il est à peine besoin d'insister sur l'importance de ces faits, et de ceux relatés au chapitre précédent. Il semble légitime de les rapprocher de tous ceux qu'ont étudiés M. G. Bertrand et ses collaborateurs, après la découverte du manganèse dans certaines oxydases.

Comment aussi ne pas faire un rapprochement entre ces phénomènes de transport d'oxygène et celui du transport d'oxygène par l'hémoglobine, d'autant que cette dernière renferme une petite dose de fer combinée à une grande quantité de matière organique ? Peut-être pourrons-nous un jour, en associant le cobalt à des albumines diverses, provoquer des oxydations analogues.

CONCLUSIONS

Voici, en résumé, les points qui paraissent établis à la suite de nos expériences :

1^o — L'iode réagit sur les alcalis de plusieurs manières : dans tous les cas, il se forme finalement un iodate après la disparition d'un ou de plusieurs autres termes moins riches en oxygène, mais l'évolution ne se fait pas toujours suivant le même processus. On l'a démontré en étudiant l'influence des divers facteurs qui agissent sur la transformation.

1^o En présence d'un excès de soude ou de potasse, la réaction est totale. L'iodate apparaît d'autant plus vite qu'il y a moins d'alcali.

L'influence d'un iodure alcalin est considérable : ce sel accélère la formation d'iodate.

Ces deux résultats semblent contredire la théorie des vitesses de réaction basée sur la loi de Guldberg et Waage, car l'iodure qui est un produit de la réaction devrait la retarder, et la soude qui est consommée devrait l'accélérer.

Dans ce cas, la transformation suit la loi des réactions bimoléculaires, et l'addition d'eau la retarde.

2^o Avec le carbonate de soude, l'évolution est toute différente : l'iodure contrarie et l'alcali favorise la formation d'iodate, ce qui paraît conforme à la loi des actions de masse. Par contre, il est impossible de déterminer l'ordre de la réaction, car quand on dilue l'ensemble, on observe une évolution plus rapide.

Alcali, iodure, eau, sont donc trois facteurs de la vitesse qui influent maintenant dans le sens contraire de celui où ils agissaient précédemment.

3° Le phosphate tribasique de soude se comporte sensiblement comme le carbonate : l'iodure retarde la formation de l'iodate, et l'alcali l'accélère, mais l'addition d'eau n'a guère d'influence. L'addition de $\text{PO}^+\text{Na}^2\text{H}$ retarde d'abord; puis, quand on dépasse la dose correspondant à $\text{PO}^+\text{Na}^2\text{H} + \text{PO}^+\text{Na}^2$, elle accélère légèrement la réaction.

4° Les électrolytes, autres que l'iodure, sont presque inactifs, à moins qu'ils ne donnent lieu à une précipitation ou à une oxydation.

Les sels ammoniacaux en particulier donnent lieu à une précipitation d'iodure d'azote et à un dégagement d'azote.

5° Nous n'avons pu démontrer qu'il existe plus d'un intermédiaire entre l'iode et l'iodate : les réactifs que nous avons essayés comme l'eau oxygénée, l'urée, l'anhydride arsénieux ne permettent pas de différencier deux termes, comme on a pu le faire, en employant l'urée, pour le bromite et l'hypobromite.

6° Enfin nous avons signalé une nouvelle réaction couplée : l'iodate, stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride arsénieux, agissant séparément, se laisse réduire très rapidement par le mélange de ces deux réactifs.

II. Nous avons montré, dans une deuxième partie, comment se comporte le réactif *iode + alcali* dans quelques-unes de ses applications.

1° Les sels de magnésium fournissent avec ce réactif un précipité brun qui n'est pas un composé défini ; cette réaction se fait très bien avec la soude ou le phosphate de soude, mais non avec les carbonates alcalins.

2° L'acide urique peut se doser par l'iode : une molécule absorbe un peu plus de deux atomes d'iode, et c'est un

fait remarquable que la dose d'iode consommée est plus faible quand on laisse les corps plus longtemps en contact.

3^o Les sucres aldéhydiques, contrairement à leurs isomères cétoniques, absorbent de l'iode suivant



mais, de plus, les fonctions « alcool » de la molécule sont légèrement touchées. Pour diminuer cette réaction parasite qui trouble les dosages, il faut employer un alcali faible, soit un mélange de phosphate de soude et de soude, soit un mélange de carbonate et de bicarbonate, soit une dose faible de soude diluée.

Nous avons appliqué ce réactif à la recherche du glucose dans les produits d'hydrolyse de l'inuline et dans quelques extraits de sucres végétaux.

4^o Les sels de cobalt précipitent par les alcalis en présence d'iode, en fournissant un produit plus riche en oxygène que les oxydes obtenus par les autres oxydants : au lieu de Co_2O_3 brun, on obtient un produit noir qui répond à la formule CoO_2 . L'existence de ce corps permet d'interpréter les phénomènes d'autoxydation que présentent certains complexes du cobalt.

Le cobaltocyanure, les solutions cobalteuses ammoniacales absorbent en effet de l'oxygène en quantité correspondant à la formation d'un terme percobaltique qu'on peut considérer comme dérivant du bioxyde CoO_2 .

M. Job a étendu cette remarque au cas de l'oxydation du complexe cobaltotartrique en présence de glycérine.

Les acides lactique, malique, citrique, forment aussi avec les sels de cobalt des complexes assez stables, mais qui sont peu susceptibles de s'oxyder ; ces acides-alcools jouent vis-à-vis de l'hydrate de cobalt le rôle d'*antioxydants*.

La glycérine donne lieu à la formation d'un complexe

bleu qui s'oxyde rapidement ; la dose d'oxygène absorbée prend bientôt une valeur supérieure à celle qui correspond à Co^2O^3 , puis elle continue de croître très lentement.

La mannite et le glucose, en milieu alcalin, dissimulent aussi le cobalt ; les complexes cobalteux formés s'oxydent en donnant des liqueurs vertes peu stables. Dans ce cas, le cobalt joue le rôle d'un *catalyseur* très actif, et on observe, comme pour l'acide tartrique, un transport continu d'oxygène. Par contre, nous n'avons pu, par addition de glycérine, limiter l'oxydation.

Enfin nous avons signalé que l'oxydation de l'arsénite de soude, qu'une addition de glycérine ou de sulfate de cobalt retarde, s'accélère au contraire sensiblement quand on ajoute simultanément les deux corps : le complexe cobaltoglycérique agit comme « *transporteur d'oxygène* ».

*
* *

Nous avons, dans ce travail, accumulé beaucoup d'observations sur la constitution des solutions alcalines d'iode et sur l'oxydation spontanée des complexes cobalto-organiques ; nous les avons exposées de la manière la plus objective.

Ce n'est pas à dire que les hypothèses classiques ne nous aient pas guidé : la loi des « actions de masse », la théorie des ions, celle du « double oxygène », nous ont constamment inspiré ; mais nous devons reconnaître que certains de nos résultats -- et il y en a assez bien du même genre dans la littérature chimique -- ne tendent pas à appuyer ces grandes théories.

Il paraît impossible en effet de concilier avec la loi de Guldberg et Waage le fait que l'iodure de potassium accélère une réaction où pourtant il prend naissance, et que la soude retarde un phénomène où elle est consommée.

Nous aurions voulu établir aussi une formule reliant

la vitesse de formation des iodates au nombre des ions OH et applicable en toutes circonstances : nous n'avons pu y parvenir, car manifestement ces ions tantôt accélèrent et tantôt retardent la même réaction.

Enfin, la loi du double oxygène elle-même ne s'applique pas toujours d'une manière assez évidente, en particulier dans l'oxydation du complexe cobaltoglycérique ; mais elle fournit pourtant dans tous les cas une image très suggestive.

Ces diverses théories constituent donc un fil directeur précieux pour l'étude des vitesses de réaction, comme dans beaucoup d'autres chapitres de la Chimie ; et il ne semble pas qu'on puisse avant longtemps les remplacer avec avantage.

Notre travail attire à nouveau l'attention sur l'intérêt que présente la cinétique chimique : il semble qu'elle ait inspiré en France moins de recherches qu'à l'étranger, où, il est vrai, on paraît en avoir parfois abusé.

Cependant il conviendrait peut-être, au point où en est arrivée la Chimie, de donner, au problème de la marche et du mécanisme des réactions, une importance égale à celle que l'on accorde depuis longtemps à celui de la constitution des corps. Les résultats acquis dans chacun de ces deux domaines ne peuvent manquer de s'appuyer et de se fortifier mutuellement.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la la Faculté

Étude des propriétés magnétiques des corps.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 Mars 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Constitution des solutions alcalines d'iode

CHAPITRE I. — Historique, — Méthodes de dosage	4
CHAPITRE II. — Formation d'iodate par action de l'iode sur la soude	18
CHAPITRE III. — Formation d'iodate par action de l'iode sur le carbonate de soude	36
CHAPITRE IV. — Formation d'iodate par action de l'iode sur les phosphates de soude	47
CHAPITRE V. — Formation d'iodate par action de la soude sur un excès d'iode	59
CHAPITRE VI. — A la recherche de l'iodite	69

DEUXIÈME PARTIE

Applications

CHAPITRE I. — Un réactif sensible du magnésium	77
CHAPITRE II. — Le dosage de l'acide urique par l'iode	83
CHAPITRE III. — Le dosage des sucres aldéhydiques par l'iode	89
CHAPITRE IV. — L'oxydation des sels de cobalt par l'iode	102
CHAPITRE V. — Oxydation spontanée du cobaltoocyanure de potassium et des solutions cobalteuses ammoniacales	107
CHAPITRE VI. — Oxydation spontanée des complexes cobaltoorganiques	118
APPENDICE. — Un exemple de réactions d'oxydation couplées	137
CONCLUSIONS	140

